UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

FORMAÇÃO E REATIVIDADE DE ÍONS NEGATIVOS SOLVATADOS
EM FASE GASOSA POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA
CICLOTRÔNICA DE ÍONS

PAULO CELSO ISOLANI

Tese apresentada para a obtenção
do título de Doutor em Ciências

Orientador:

Prof. Dr. JOSÉ MANUEL RIVEROS

São Paulo
1974

" O saber não está na ciência alheia que se absorve, mas, principalmente, nas idéias próprias, que se geram dos conhecimentos absorvidos, mediante a transmutação por que passam, no espírito que os assimila."

Rui Barbosa

OFERECIMENTO

A MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

Ao prof. dr. José Manuel Riveros, orientador deste trabalho e amigo, pelo constante estímulo e pelo espaço realizado para o meu progresso científico.

Ao prof. dr. Larry K. Blair, iniciador deste trabalho.

Aos colegas Peter W. Tiedemann, Antonio C. Breda, Sonia M. J. Briscoe, Keiko Takashima, José Fernando G. Faigle e Ana Maria G. da Costa, pela colaboração sempre presente.

Ao sr. Geraldo Ayrosa, pela assistência sempre eficiente na manutenção e modificação da aparelhagem; ao prof. dr. Osvaldo Sala, que nos facultou o uso de sua oficina mecânica.

Aos professores dr. Ernesto Giesbrecht e dr. Paschoal E. A. Senise, pela atenção e estímulo com que sempre fui honrado.

A d. Hide Sugimoto Lafayette Pereira e Ediane Mansani, que muito me auxiliaram com a datilografia de cartas e relatórios.

Aos meus pais e tias, que sempre foram meus maiores incentivadores.

À Cidinha e à Maria Regina, que suportaram o meu mau humor durante os últimos três anos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão de bolsas de estudo no período de 1970 a 1973; ao Conselho Nacional de Pesquisas, pelas verbas concedidas; à Organização dos Estados Americanos, pela concessão de uma bolsa de viagem para o México.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS	3
2.1. Reações Íon-Molécula em Fase Gasosa	3
2.2. Princípios de Operação da Técnica de Ressonância Ciclotrônica de Íons	5
2.3. Estudos Cinéticos em Cella Normal de Arraste	13
2.4. Instrumentação	16
2.5. Aplicações	21
3. SOLVATAÇÃO DE ÍONS EM FASE GASOSA	23
3.1. Íons Solvatados em Fenômenos Naturais	24
3.2. Estudos Químicos de Solvatação de Íons em Fase Gasosa	32
4. REAÇÕES ENTRE ÍONS ALCÓXIDO E FORMIATOS DE ALQUILA	39
4.1. Generalidades sobre Formação e Reações de Íons Negativos em Fase Gasosa	40
4.2. Parte Experimental	44
4.2.1. Reagentes	44
4.2.2. Preparação das amostras	46
4.3. Resultados e Discussão	48
4.3.1. Espectros de íons negativos de nitritos de alquila	48
4.3.2. Produtos da reação entre íons alcóxido e formiatos de alquila	54
4.3.2.1. $R \rightarrow R'$	55
4.3.2.2. $R \rightleftharpoons R'$	58

4.3.3. Reatividade dos produtos de descarbonilação com álcoois alifáticos simples	65
4.3.4. Estrutura dos íons solvatados	73
4.3.5. Reatividade geral dos íons alcóxido solvatados	76
5. REAÇÕES ENTRE OUTROS ÍONS NEGATIVOS E COMPOSTOS FORMÍLICOS	79
5.1. Instrumentação e Modificações	79
5.2. Reagentes	85
5.3. Obtenção de Íons Negativos	86
5.4. Experiências de Contrôl	88
5.5. Resultados e Discussão	90
5.5.1. Reações entre íons hidróxido e formiatos de alquila e entre íons alcóxido e ácido fórmico	90
5.5.1.1. Sistemas água - formiatos de alquila	90
5.5.1.2. Sistemas nitritos de alquila - ácido fórmico	95
5.5.2. Reações de íons amideto com formiatos de alquila e N,N-dimetilformamida	98
5.5.3. Reações de íons fluoreto com formiatos de alquila	102
5.5.4. Reações de íons acetileto e metilacetileto com formiatos de alquila	107
5.5.5. Reações de íons-radicais óxido com formiatos de alquila	108
5.5.6. Sistemas não-reativos	109
5.6. Estudos Cinéticos	109
5.6.1. Estudos de distribuição dos produtos de reações entre íons negativos e formiatos de alquila	110
5.6.2. Cálculo de constantes de velocidade absolutas para reações de íons fluoreto com formiatos	

de alquiler	119
SUMÁRIO	123
ABSTRACT	124
BIBLIOGRAFIA	125

1. INTRODUÇÃO

Os fenômenos de solvatação têm sido estudados durante muito tempo em fases condensadas e várias explicações duvidosas em seus fundamentos têm sido propostas com o fim de tentar explicar comportamentos anômalos de substâncias em solução quanto às propriedades estáticas e reatividades, as quais parecem em muitos casos depender mais do solvente usado do que das propriedades intrínsecas das substâncias de interesse.

Os estudos de solvatação de íons em fase gasosa abrem o caminho para um melhor conhecimento dos fenômenos que ocorrem em fases condensadas; além disso, a solvatação de íons em fase gasosa de per si desempenha um importante papel em um grande número de fenômenos naturais e o seu estudo é de importância fundamental para um melhor conhecimento do nosso meio ambiente.

A técnica de ressonância ciclotrônica de íons é utilizada neste trabalho para o estudo das reações entre diversos íons negativos e formatos de alquila, ácido fórmico e formamidas. Em todos os casos é observada a formação de íons solvatados e as suas reatividades e estabilidades relativas são estudadas. Nos casos em que ocorre a formação de outros produtos paralelamente aos íons solvatados, estudos cinéticos são feitos com o intuito de se estabelecer um mecanismo para estas reações. Finalmente é proposta uma estrutura para os íons solvatados e estabelecida uma ordem de capacidade relativa de solvatação para os álcoois alifáticos simples.

O presente trabalho tem, assim, a finalidade de estudar as maneiras, mecanismos de formação, reatividades e estruturas de íons negativos mono-solvatados em fase gasosa, utilizando-se os recursos e a versatilidade da técnica de ressonância ciclotrônica de íons, que nos últimos anos vem surgindo como um dos métodos mais promissores de estudo de reações íon-molécula em fase gasosa.

O trabalho está dividido em quatro capítulos: no primeiro é feito um breve histórico da técnica de ressonância ciclotrônica de íons, sendo o segundo reservado para uma revisão geral dos estudos de solvatação de íons em fase gasosa, com o propósito de situar o trabalho realizado no contexto desta linha de pesquisa. A seguir é descrito o trabalho experimental realizado, sendo os resultados apresentados e discutidos nas seções 4 e 5.

2. A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS

2.1 - Reações Íon-Molécula em Fase Gasosa

As reações químicas entre íons e moléculas neutras foram observadas já há mais de meio século, mas apenas a partir de 1950 os aperfeiçoamentos introduzidos na tecnologia de vácuo e instrumentação eletrônica permitiram um melhor estudo destes fenômenos. Houve nesta época um grande interesse pelo campo e hoje ele é o objeto de estudo em muitos laboratórios por todo o mundo.

A razão de todo este interesse está principalmente no fato de muitos dos conceitos e mecanismos de reações químicas serem baseados em dados obtidos de experimentos feitos em fase líquida, onde efeitos de solvatação podem alterar e mesmo obliterar as propriedades intrínsecas das substâncias em estudo. Em particular, as reações íon-molécula representam um importante papel em fenômenos da alta atmosfera, química das radiações, fenômenos de nucleação em gases, chamas e descargas elétricas.

O estudo de reações em fase gasosa tem a vantagem sobre os estudos em solução de se observar íons livres, portanto sem solvatação, com o que se consegue estudar, clara e inequivocamente, as propriedades e reatividades intrínsecas das substâncias de interesse. Da mesma maneira pode-se facilmente avaliar efeitos eletrônicos e estruturais que influenciam velocidades e mecanismos de reação.

De maneira geral, as reações íon-molécula em fase gasosa caracterizam-se por constantes de velocidade muito altas, da ordem de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e pela ausência de energia de ativação para o processo cinético.¹⁻⁶

Várias teorias surgiram para tentar explicar a cinética destes processos. O já clássico modelo de Gioumousis e Stevenson^{5,7} considera uma interação do tipo íon-dipolo induzido, através da qual as trajetórias e parâmetros de impacto bimolecular são calculados. No processo de colisão, a trajetória do íon é alterada e para valores do parâmetro de impacto menores que um valor crítico, o íon entra em uma trajetória espiral ao redor da molécula neutra.

Este modelo é muito simplificado e não descreve quantitativamente as velocidades das reações íon-molécula de maneira satisfatória. A constante de velocidade calculada por este modelo tem sido considerada como limite superior do valor da constante para reagentes neutros apolares; no entanto, Futrell e Smith estudaram um sistema no qual esta constante teórica é menor que a experimental, explicando isto pela presença de uma importante interação íon-quadrupolo.⁸

O modelo de Gioumousis e Stevenson prediz que a constante de velocidade da reação independe da energia translacional dos reagentes, em desacordo com os resultados experimentais e também não leva em conta a existência de um dipolo permanente na molécula neutra. A extensão desta teoria para incluir o efeito do momento dipolar na colisão íon-molécula é feita satisfatoriamente pelo tratamento de Bowers e Su⁹ o qual teve uma boa comprovação experimental.¹⁰⁻¹²

Outros modelos foram propostos para reações íon-molé

cula: a teoria do espaço de fase ¹³ e a teoria do quase-equilí**u** brio. Esta última foi aplicada por Buttrill para explicar a distribuição de produtos de reações paralelas em olefinas com bons resultados;¹⁴ no entanto, um trabalho recente ¹⁵ comunica a observação experimental de uma violação ao postulado fundamental desta teoria, que é a distribuição da energia por todos os graus de liberdade internos do íon (no caso de fragmentações em espectrometria de massa) ou do complexo de colisão (caso das reações íon-molécula), antes de ocorrer a fragmentação.¹⁶

Hoje em dia existem muitas publicações de revisão sobre os diversos aspectos das reações íon-molécula, bem como suas possibilidades futuras e possíveis aplicações.¹⁷⁻¹⁹

2.2 - Princípios de Operação da técnica de Ressonância Ciclotrônica de Íons

A primeira aplicação química dos princípios do ciclotron foi feita por Hipple, Sommer e Thomas em 1951, ao construir um espectrômetro de massa denominado omegatron.²⁰ O método consistia em se formar íons em um campo magnético e acelerá-los por meio de um oscilador de radiofrequência variável, recolhendo os íons acelerados em uma placa. Este método demonstrou ter uma alta sensibilidade, porém a sua resolução era pequena, comparada à de outros tipos de espectrômetros de massa.

O primeiro espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons que usava estes princípios foi construído por Wobschall Graham e Malone,²¹ que aproveitaram a potência absorvida pelos

íons em ressonância de um oscilador de radiofrequência para a detecção.²² Um dos aspectos mais interessantes revelados na ocasião foi o longo tempo de permanência dos íons na cela do espectrômetro, resultando ser este um método excepcionalmente favorável ao estudo de reações íon-molécula, tanto de íons positivos como negativos.²³⁻²⁶

Finalmente, em 1966, Baldeschwieler e colaboradores desenvolveram a técnica até hoje empregada e que se constituiu em uma autêntica revolução no estudo das reações íon-molécula. As principais modificações introduzidas foram a construção de uma cela retangular dividida em três regiões, um oscilador marginal como fonte de radiofrequência e a técnica de ressonância dupla.²⁷⁻²⁹

Hoje em dia a ressonância ciclotrônica de íons é uma técnica extremamente versátil e sensível de detecção de íons. Espectros de massa de média resolução de íons formados por impacto de elétrons podem ser obtidos a pressões da ordem de 10^{-7} Torr (10^{-5} N.m⁻²); produtos de reações íon-molécula podem ser observados acima de 10^{-6} Torr, devido ao longo tempo de ressonância dos íons na cela.

O princípio de operação da ressonância ciclotrônica de íons está baseado no movimento clássico de uma partícula carregada em um campo magnético. Quando uma partícula de massa m e carga q é submetida à ação de um campo magnético, seu movimento é governado pela força de Lorentz:

$$F = ma = q (v \times H)/c$$

onde v é a velocidade do íon, H a intensidade do campo magnético em unidades CGS eletrostáticas (Gauss) e c a velocidade da luz. A solução desta equação mostra que a partícula se move em

uma órbita circular em um plano perpendicular às linhas de força do campo magnético e não sofre qualquer restrição em seu movimento na direção paralela ao mesmo. A frequência deste movimento orbital independe de $\underline{v}$ e é dada por:

$$\omega_c = q.H / m.c$$

onde $\omega_c / 2\pi$ é a denominada "frequência ciclotrônica" da partícula ou íon, neste caso específico.

Um método muito sensível para detecção dos íons é formá-los entre placas paralelas que sejam ao mesmo tempo os pratos de um condensador incorporado a um circuito ressonante de um oscilador marginal. Quando a radiofrequência de baixo nível aplicada às placas é de frequência igual à frequência ciclotrônica de um íon, este é acelerado a uma órbita de raio maior, consequentemente ganhando energia cinética. Esta absorção de potência resulta em uma ressonância muito bem definida para cada íon: resoluções de massa da ordem de 5000 tem sido obtidas.³⁰ A potência absorvida pelos íons em ressonância causa uma queda de tensão no circuito do oscilador, a qual pode ser facilmente detectada, amplificada e registrada.

O primeiro aparelho comercial de ressonância ciclotrônica de íons foi produzido pela Varian Associates, sob a supervisão do dr. Peter M. Llewellyn, em 1965, para o prof. John D. Baldeschwieler. Os problemas do antigo aparelho de Wobschall, Graham e Malone foram resolvidos pelo emprego de uma cela de três regiões: uma região fonte, onde os íons são produzidos continuamente e dirigidos por um campo eletrostático de arraste, que os leva para a segunda região, analisadora, onde uma das placas está acoplada a um oscilador marginal. Esta separação entre as regiões de produção e detecção de íons elimina os

severos efeitos de carga espacial existentes no aparelho precedente. Na região analisadora existe um campo eletrostático de arraste que conduz os íons a uma terceira região, um coletor de íons, que é ligado a um eletrômetro com o fim de se medir a corrente iônica total que passa pela cela. Existem ainda duas placas laterais onde é aplicado um potencial eletrostático de aprisionamento, destinado a manter os íons de mesmo sinal dentro da cela e eliminar os de sinal contrário por recolhimento nestas mesmas placas. Um esquema simplificado desta cela é mostrado na figura 1.

O tamanho pequeno desta cela permite o uso de um ímã de laboratório comercial cuja homogeneidade chega a uma parte em 10^5 , muito superior à do solenóide usado no aparelho de Wobbschall, Graham e Malone; com estes ímãs se consegue facilmente chegar a campos de 20 kG e mais, estendendo a faixa de massas observável.

O tempo de permanência dos íons no interior da cela é denominado "tempo de residência" e é um parâmetro de suma importância para estudos cinéticos. Em princípio ele pode ser calculado conhecendo-se o valor do campo de arraste e do campo magnético (para a região da cela considerada). A velocidade de arraste de um íon em campos elétrico e magnético cruzados é dada pela expressão:

$$v = c.E / H$$

onde H é a intensidade do campo magnético e E a intensidade do campo elétrico perpendicular a H . O tempo de residência dos íons em uma região da cela cujo comprimento é l será:

$$\tau = H.l / E.c$$

Na prática, este modelo simplificado não prediz com

FIGURA 1 : Esquema da cela de arraste de ressonância ciclotrônica de íons.

exatidão os tempos de residência por causa de outros fenômenos que afetam o movimento dos íons.⁸ O feixe de elétrons usado para a ionização gera um campo não desprezível que pode retardar íons positivos e acelerar íons negativos, alterando deste modo o tempo de residência na região fonte. A densidade de íons na cela pode causar efeitos de carga espacial importantes, notadamente para íons negativos, pois neste caso se aprisiona também elétrons térmicos. Outro problema é a adsorção de moléculas polares nas placas da cela, distorcendo os campos elétricos no interior da mesma. Geralmente as velocidades de arraste calculadas pela expressão acima são mais exatas para campos de arraste elevados (da ordem de 1 V.cm^{-1}); abaixo deste valor, tempos de residência típicos são da ordem de milissegundos.

Uma desvantagem desta cela é o fato de o oscilador marginal perturbar os íons na região de detecção, quando estes ainda estão reagindo. Isto não permite a certeza de que os íons reagentes são realmente térmicos, o que levou Clow e Futrell a construir uma cela de quatro regiões^{31,32} tendo uma região de reação colocada entre a fonte e a analisadora, onde a maior parte dos íons reage sendo arrastados lentamente e na ausência de campo de radiofrequência. A desvantagem desta cela é o seu grande tamanho, sendo necessário um eletroímã muito grande (polos de 12 polegadas) para acomodá-la. A cela normal de três regiões pode, ainda, ser usada para medidas cinéticas sob condições específicas e desde que sejam feitas as necessárias experiências de controle, com o fim de se evitar erros sistemáticos.

Nas regiões fonte ou analisadora pode ainda ser aplicado um segundo campo de radiofrequência, para os estudos de

ressonância dupla.²⁷ Esta técnica baseia-se no fato de a maior parte das reações íon-molécula ter sua velocidade alterada se os íons reagentes são acelerados acima de energias térmicas, o que é feito com o mencionado segundo oscilador.^{33,34} O experimento consiste em se observar um íon enquanto o oscilador é sintonizado na frequência ciclotrônica de outro íon.

Esta técnica oferece duas possibilidades verdadeiramente únicas: saber se dois ou mais íons estão ligados por reações químicas, fato este simplesmente postulado em outros tipos de espectrometria de massa, permitindo o estabelecimento de sequências de reações e, em segundo lugar, nos permite conhecer o sinal de G para a reação considerada, em casos favoráveis e tomados os necessários cuidados.³⁵ Assim, se supusermos uma reação genérica

podemos observar C^+ enquanto irradiamos A^+ e vice-versa. Se ao irradiarmos A^+ o sinal de C^+ diminui, podemos afirmar que a reação no sentido direto é exotérmica: a diminuição da intensidade do íon produto deve-se ao fato de a reação ser mais lenta para íons com energia cinética acima da energia térmica. Se, ao irradiarmos A^+ , houver um aumento na intensidade de C^+ , a reação poderá ser endotérmica ou termoneutra, o que pode ser verificado observando-se A^+ e irradiando C^+ .³⁶

A presença de um campo elétrico de arraste e um campo elétrico de aprisionamento resulta em que os íons executam ainda um movimento harmônico na direção perpendicular às placas de aprisionamento, cuja frequência é dada por:³⁷

$$\omega_T = (4 q V_T / m d^2)^{1/2}$$

onde V_T é a voltagem de aprisionamento e d a distância entre

as placas de aprisionamento. Uma radiofrequência aplicada a estas placas, desde que sintonizada na frequência harmônica dos íons, pode aumentar a amplitude deste movimento e eventualmente jogar os mesmos contra uma destas placas, ejetando-o da cela. Este método é especialmente útil nos casos em que dois ou mais íons reagem para dar o mesmo produto.^{32,37,38} O mesmo método é empregado para a ejeção de elétrons térmicos, reduzindo efeitos de carga espacial, especialmente ao se trabalhar com íons negativos.

Para estudos cinéticos, o principal melhoramento introduzido foi a técnica de ressonância ciclotrônica pulsada, ideada por Anders³⁹ e aperfeiçoada por McIver.^{30,40} Neste método, os íons são produzidos e detectados numa cela de uma só região,⁴¹ mas de maneira descontínua: uma grade carregada negativamente impede a passagem do feixe de elétrons pela cela. Um pulso é aplicado na grade durante um curto espaço de tempo,⁴² de maneira a se produzir um enxame de íons primários, os quais reagem durante um certo tempo, após o qual um pulso é aplicado às placas de aprisionamento, colocando um íon em ressonância. Este procedimento é baseado no fato de que a presença do campo de aprisionamento altera a frequência ciclotrônica de um íon de acôrdo com a expressão:⁴³

$$\omega_{ef} = (\omega_c^2 - 4qV_T / md^2)^{1/2}$$

onde ω_c é a frequência ciclotrônica de um íon "livre" de massa m e carga q , V_T é a voltagem de aprisionamento e d a distância entre as placas de aprisionamento.

Variando-se o intervalo de tempo entre estes dois pulsos, pode-se obter diretamente uma curva de intensidade do íon em função do tempo de reação. Para intervalos de tempo lon

gos, é possível observar-se reações reversíveis atingirem o equilíbrio, sendo as intensidades iônicas de equilíbrio mensuráveis diretamente.

Após o pulso de detecção é aplicado um pulso na placa de arraste superior para recolher todos os íons, estando a cela apta a repetir o ciclo de operações.

Outra possibilidade da cela normal de RCI é a observação da corrente iônica total que chega à região coletora de íons. Pelo uso do oscilador de ressonância dupla operando em alto nível de potência pode-se efetuar a ejeção ciclotrônica dos íons, observando-se o correspondente decréscimo da corrente iônica total no eletrômetro.⁴⁴ Este método tem a vantagem de dar as concentrações relativas dos diversos íons na cela, sem necessidade do uso das complicadas expressões para absorção de potência que se emprega para espectros normais, onde se usa o oscilador marginal como detector. Tem, no entanto, as desvantagens de má reprodutibilidade e baixa resolução de massa, especialmente quando se opera o oscilador a um nível de potência alto, para assegurar ejeção total dos íons. A favor deste método está também um maior intervalo de massa observável, até 1000 u.m.a., enquanto que o método normal está limitado a aproximadamente 200 u.m.a.

2.3 - Estudos Cinéticos em Cela Normal de Arraste

Quando um íon está na condição de ressonância, ou seja, está sendo acelerado pelo campo elétrico alternado de radiofrequência, absorve potência de acordo com a expressão:

$$A(\omega_1) = \langle d/dt (1/2 mv^2) \rangle = m \langle v dv/dt \rangle$$

$$A(\omega_1) = m \langle v [qE_1(t)/m + q(v.H)/mc] \rangle = q \langle vE_1(t) \rangle$$

Desenvolvendo-se o produto escalar em termos da velocidade do íon, teremos:³⁶

$$A(\omega_1) = q^2 E_1^2 / 4m \langle \cos \omega_1 t \sin \omega_1 t - \sin \omega_1 t \cos \omega_1 t \rangle.$$

$$A(\omega_1) = q^2 E_1^2 / 4m(\omega_c - \omega_1) \langle \sin(\omega_c - \omega_1)t \rangle$$

Integrando-se o valor de $A(\omega_1)$ pelo tempo de residência do íon na região analisadora:

$$A(\omega_1) = q^2 E_1^2 / 4m(\omega_c - \omega_1) \cdot 1/\tau \int_0^\tau \sin(\omega_c - \omega_1)t dt$$

$$A(\omega_1) = q^2 E_1^2 / 4m(\omega_c - \omega_1) \tau [1 - \cos(\omega_c - \omega_1)t / \omega_c - \omega_1]$$

Esta é a potência absorvida por um íon não-reativo e que não sofre qualquer colisão que interrompa esta absorção: e la deve ser, portanto, considerada como sendo extremamente simplificada, não traduzindo com exatidão o fenômeno que ocorre dentro da cela.

Vários modelos foram desenvolvidos para cálculos de absorção de potência. Buttrill⁴⁵ considerou que todas as colisões sofridas por um íon primário resultam em reação, consequentemente a absorção de potência é limitada apenas por colisões reativas e pelo tempo de residência dos íons na região analisadora. Tal expressão é falha por não considerar a limitação na absorção de potência por colisões não-reativas, sendo a sua aplicabilidade restrita a reações rápidas e pressões baixas. Beauchamp e colaboradores⁴⁶ consideraram a limitação de absorção apenas por colisões elásticas (não-reativas), sendo a expressão proposta aplicável a pressões relativamente altas (acima de 10^{-5} Torr). Expressões mais sofisticadas, que incluem todas as causas de limitação de absorção de potência foram de-

envolvidas por Dunbar⁴⁷ e por Comisarow;⁴⁸ no entanto, mesmo as expressões simplificadas de Buttrill exigem, para cálculo de constantes de velocidade, análise computacional dos dados experimentais. Recentemente, Anicich e Bowers⁴⁹ introduziram u ma série de aproximações na teoria, usando tempos de residência a determinados empiricamente, obtendo expressões que não necessitam computação para serem resolvidas. Os autores afirmam que os valores calculados por estas expressões são exatos dentro de uma margem de 5%, o que certamente é um erro menor que os erros experimentais inerentes ao método (10%).

O cálculo de constantes de velocidade relativas para reações paralelas é abordado por Henis em um artigo de revisão recente.⁵⁰ Se, a partir de um mesmo íon primário, mais de um produto é formado, as constantes de velocidade relativas seriam dadas pela relação entre as intensidades dos produtos, divi didas por um fator de correção igual ao cubo da massa do íon correspondente, fator este que seria igual ao quadrado da massa em condições de limitação de corrente iônica por efeitos de carga espacial. A validade destas expressões, após comparações de espectros de absorção de potência com os correspondentes de corrente iônica total, será discutida posteriormente.

Outro aspecto importante dos estudos cinéticos é a a nálise do alargamento das linhas de absorção por colisões não-reativas dos íons. A grosso modo pode-se considerar a largura da linha a meia-altura (em frequência) como equivalente à frequência média de colisão do íon considerado.⁵¹

2.4 - Instrumentação

O espectrômetro de ressonância ciclotrônica de íons utilizado neste trabalho é o aparelho produzido pela Varian Associates sob o nome comercial de Syrotron. Tal aparelho é extremamente versátil e foi modificado em algumas de suas partes para melhoria do seu desempenho.

A cela é do tipo normal, de três regiões, já descrita em seus princípios de operação e esquematizada na figura 1. A cela tem as dimensões de 1,27 cm de altura, 2,54 cm de largura e 12,7 cm de comprimento, nela esta denominada "chata" pela sua geometria. Esta cela se acha localizada dentro de um sistema de vácuo munido de duas entradas independentes para amostras gasosas e que é mantido a pressões da ordem de 10^{-8} Torr (10^{-6} N.m⁻²) quando o aparelho não está em funcionamento, vácuo este obtido por meio de uma bomba iônica comum. A pressão usual de trabalho está entre 10^{-7} e 10^{-4} Torr. Há ainda um sistema de bombeamento auxiliar, composto por bomba de difusão a óleo e bomba mecânica do tipo rotativo, destinado à evacuação das entradas de amostras. Todo o sistema de vácuo pode ser aquecido para a eliminação de substâncias adsorvidas nas paredes.

Este conjunto, cela e câmara de vácuo, acha-se montado entre os pólos de um eletroímã capaz de produzir campos magnéticos de zero a 14000 gauss. As amostras são introduzidas na câmara de vácuo onde se acha a cela por meio de válvulas de controle fino de vazão. Uma vez no interior da cela, o gás é ionizado por bombardeio com os elétrons produzidos por um filamento aquecido. A energia dos elétrons é variável entre 1 e 100 eV; valores típicos da corrente de emissão são da ordem de dé-

cimos de microampère.

As voltagens de aprisionamento e arraste são variáveis entre zero e 3 V, sendo supridas por fonte altamente estabilizada.

Como já foi mencionado anteriormente, a cela faz parte do circuito de um oscilador marginal como um condensador, consequentemente a absorção de potência pelos íons causa uma queda no nível de oscilação, sendo esta queda detectada, amplificada e registrada num registrador do tipo X-Y, estando a escala de massa nas abscissas e nas ordenadas a intensidade dos íons. O diagrama de bloco do espectrômetro é mostrado na figura 2.

A amplificação deste fenômeno é muito maior e a relação sinal/ruído muito aumentada se a absorção de potência for modulada, a detecção for feita num detector de fase e a amplificação for feita num amplificador de banda estreita tipo "lock-in". Esta forma de detecção é, aliás, característica em todas as formas de espectroscopia de radiofrequência. A técnica consiste em se modular qualquer fator que influi na absorção de potência pelos íons. Como consequência, o decréscimo no nível de oscilação do oscilador marginal será também modulado na mesma frequência. No detector de fase só passa a frequência de modulação, cuja amplitude é proporcional à queda de nível de oscilação, sendo esta frequência a única amplificada. Este procedimento tem por finalidade eliminar todo o ruído eletrônico que existe em todas as frequências, desta maneira melhorando a relação sinal/ruído.

O detector de fase usado foi o normal do aparelho, exceto para experiências de ressonância dupla e medidas cinéti

cas, quando se usou um detector de fase-amplificador PAR mod . 121.

Vários tipos de modulação podem ser usados: campo magnético,²⁸ voltagens de arraste, corrente de emissão,⁴¹ energia eletrônica⁵² e amplitude de saída do oscilador de ressonância dupla, se for o caso. No presente trabalho usou-se apenas modulação do campo magnético e energia eletrônica para espectros de ressonância simples e de voltagem de saída do segundo oscilador para experiências de ressonância dupla.

Usualmente os espectros são registrados mantendo-se o oscilador marginal em uma frequência fixa e varrendo-se o campo magnético. De acordo com o tipo de modulação usado o espectro de massa pode sair sob a forma de linhas de absorção comuns ou sua primeira derivada, que é o que ocorre quando se modula o campo magnético. As frequências mais usadas para o oscilador marginal são 153,5 kHz (100 G/u.m.a.) e 307,1 kHz (200 G/u.m.a.). Existe no aparelho um terceiro "plug-in" de 500 G/u.m.a., mas este não foi utilizado no presente trabalho, sendo empregado apenas para a observação de íons muito leves.

Outro tipo de varredura oferecido pelo aparelho é a varredura da energia eletrônica, o que possibilita o levantamento de curvas de aparição de íons, que são muito úteis no estabelecimento de sequências de reações. Assim, se um íon é formado a partir de outro, os espectros de aparição são idênticos.⁵³ Pelo aspecto apresentado por estas curvas é possível ainda se saber qual o processo de formação de um determinado íon.

Um terceiro tipo de espectro é o de corrente iônica total^{34,38} onde se observa a corrente de íons que chega à região coletora da cela enquanto se varre a frequência do oscila

dor de ressonância dupla, o qual efetua a ejeção ciclotrônica dos íons.⁴⁴ Desta feita, observa-se picos correspondentes à diminuição da corrente iônica total quando um certo íon é ejetado.

Os espectros de ressonância dupla são obtidos observando-se o sinal de um íon enquanto se varre a frequência do segundo oscilador na região da frequência ciclotrônica de outro íon. Estas experiências, para terem uma interpretação correta, devem ser feitas usando-se pequenas amplitudes de irradiação e correntes de emissão baixas.³⁵

Um problema comum nos espectrômetros de RCI é a pequena capacidade de aprisionamento da cela para íons muito leves, como por exemplo H^+ e He^+ . Por este motivo, Huntress e Simms desenvolveram um novo tipo de oscilador⁵⁴ que funciona baseado no princípio de que uma mudança na capacitância do condensador formado pelas placas da cela altera o valor do fator Q de um circuito sintonizado paralelo. Este oscilador opera entre 1 e 15 MHz com grandes vantagens sobre o oscilador marginal, principalmente devido ao seu baixo nível de oscilação (menos de 1 mV), que perturba menos os íons dentro da cela. Devido à alta frequência, os íons são observados a campos magnéticos altos, o que melhora as características de aprisionamento da cela. Este oscilador pode inclusive ser acoplado às placas de aprisionamento para se detectar elétrons, devido ao movimento harmônico já mencionado, varrendo-se neste caso a voltagem de aprisionamento para se obter o espectro.

Outro melhoramento introduzido por McIver foi um oscilador marginal com todos os componentes eletrônicos em estado sólido,³⁰ o qual proporciona uma relação sinal/ruído e esta

bilidade melhores que os osciladores a válvulas, além de funcionar em um nível mais baixo de amplitude.

Os princípios básicos da ressonância ciclotrônica de íons, bem como da instrumentação, podem ser encontrados em descrição mais minuciosa em artigos de revisão publicados recentemente.^{28, 29, 50, 55-59}

2.5 - Aplicações

A espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons por sua versatilidade e grandes vantagens sobre outras técnicas de estudo de reações íon-molécula em fase gasosa, tem sido extensivamente empregada, sendo que, desde 1965, foram publicados mais de duzentos trabalhos onde dela se faz uso. A RCI tem sido empregada com os propósitos os mais diversos, como por exemplo em estudos de sequências de reações íon-molécula, elucidação de estruturas de íons, estudos cinéticos e experimentos de fotodestacamento ou fotodissociação de íons.

Os primeiros pontos de interesse estudados por RCI foram reações íon-molécula em gases puros e misturas, visando apenas determinações de sequências e produtos de reação. Há inúmeros exemplos deste tipo de trabalho na literatura, dos quais alguns podem ser apontados como exemplos.⁶⁰⁻⁶⁹

Muito interesse houve por reações de transferência de prótons, devido principalmente às facilidades proporcionadas pela técnica de ressonância dupla. Foram estabelecidas ordens relativas de acidez^{53, 70-75} e de basicidade.^{36, 76-79} Aprimoramentos da técnica experimental, em especial a introdu-

ção da RCI pulsada, permitiram determinações mais exatas e quantitativas de afinidades protônicas.⁸⁰⁻⁸³

Outros empregos da RCI foram elucidação ou distinção entre estruturas de íons isômeros,⁸⁴⁻⁸⁸ determinação de massas nucleares,⁸⁹ tempos de autoionização de íons,⁹⁰ frequências de colisão de íons,^{91,92} dependência de velocidades de reações íon-molécula com a energia translacional e excitação interna dos íons,^{31,34,93,94} e com a temperatura,⁹⁵ determinações de decomposições de íons induzidas por colisão,^{96,97} reações de moléculas meta-estáveis induzindo ionização,⁹⁸ espectros de excitação por impacto eletrônico,^{99,100} catálise homogênea de reações íon-molécula,¹⁰¹ tendo ainda sido estudadas em fase gasosa uma série de reações de interesse em fase líquida, como por exemplo substituições nucleófilas,¹⁰²⁻¹⁰⁵ esterificação,¹⁰⁶ acilação,¹⁰⁷ e reações de compostos inorgânicos voláteis, como carbonilo-metais¹⁰⁸ e organometálicos⁴⁴ bem como reatividades de gases nobres.¹⁰⁹ Reações de transferencia de carga também foram estudadas por esta técnica;^{110,111} ela foi ainda utilizada para estudos de processos induzidos por luz, como fotodisso ciações¹¹²⁻¹¹⁸ e fotodestacamento de elétrons de íons negati vos.¹¹⁹⁻¹²³

3. SOLVATAÇÃO DE ÍONS EM FASE GASOSA

A influência de fenômenos de solvatação em processos físicos e químicos é bastante considerável em um grande número de casos. Nos fenômenos químicos, em particular, a solvatação influi decisivamente nas propriedades e reatividades de substâncias em solução. Assim, as propriedades intrínsecas das substâncias em estudo podem ser alteradas em maior ou menor grau em fase condensada, tornando-se muito difícil o estabelecimento de relações entre estrutura e reatividade.

Este fato é ilustrado por alguns exemplos recentes : os hidrocarbonetos propeno e tolueno são mais ácidos que a água em fase gasosa,¹²⁴ enquanto que em solução a acidez destes compostos é consideravelmente menor que a da água.¹²⁵ A ordem de acidez dos álcoois em fase gasosa é oposta àquela observada em solução.⁷² A basicidade das aminas em fase gasosa segue a ordem $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$, completamente diversa da observada em solução.^{36,76} Por outro lado, a acidez dos fenóis mono-substituídos em fase gasosa segue perfeitamente a ordem observada em solução,⁷⁵ sendo diferentes apenas os valores para as variações de energia livre das reações de transferência de prótons. A acidez dos hidretos binários também segue a ordem normal estabelecida em solução.⁷⁴

Os fenômenos de solvatação de íons em fase gasosa são processos relativamente simples, envolvendo uma ou poucas moléculas de solvente. Entende-se por íon solvatado um íon que tem ao redor de si um aglomerado de uma ou mais moléculas neutras,

sendo as forças mantenedoras do conjunto puramente do tipo ele
trostático e não havendo a formação de ligações químicas de
qualquer espécie. É por esta razão que até hoje persistem dúvi
das quanto ao fato de íons do tipo O_4^+ ou N_4^+ serem íons solvatados
ou não.

A formação de íons solvatados se dá por reações de
associação trimoleculares:

O terceiro corpo de colisão, representado genericamente por M, representa um papel de suma importância nestas re
ações: é ele que carrega consigo, sob a forma de energia trans
lacional, a energia desprendida na associação, que é exotérmica. Desta maneira, o terceiro corpo estabiliza o íon solvatado formado, uma vez que as forças eletrostáticas, relativamente fracas, não conseguiriam manter o aglomerado unido no momento de sua formação. É por esta razão que apenas a pressões elevadas (acima de 10^{-1} Torr) estas reações têm probabilidade finita de ocorrer (elas se dão por colisões trimoleculares) e apenas nestas condições são observadas as reações de associação.

Neste capítulo tratar-se-á primeiramente do papel de
sempenhado pela solvatação de íons em fase gasosa em fenômenos naturais; em seguida passar-se-á em revista a investigação des
tes fenômenos em laboratório, com vistas a interesses químicos.

3.1 - Íons Solvatados em Fenômenos Naturais

A solvatação de íons em fase gasosa foi observada pe
la vez primeira no começo da era moderna da Física, quando

Thompson estudou condutividades de gases irradiados por raios X, estudos esses que culminaram na determinação da relação carga/massa para o elétron e levaram à descoberta da espectrome - tria de massa. Thompson e Rutherford¹²⁶ verificaram que as mo - bilidades de íons em gases irradiados eram muito menores que as esperadas com base em cálculos da teoria cinética. Para ex - plicar isto, sugeriram a formação de aglomerados de moléculas neutras sobre os íons, mantidas por forças tipo íon-dipolo in - duzido. Tal hipótese foi contestada, principalmente por Lange - vin e seguidores, com base na teoria das colisões; o desenvol - vimento de novas técnicas experimentais, mais sofisticadas, co - mo a espectrometria de massa de alta pressão e as adaptações desta técnica ao estudo de chamas, descargas elétricas e ou - tros fenômenos, provou conclusivamente que ocorre a formação destes aglomerados em torno de íons, em condições apropriadas.

A descoberta de íons solvatados em chamas foi feita quando Knewstubb e Sugden desenvolveram um espectrômetro de massa equipado com um extrator de íons especialmente projetado para amostrar chamas à pressão atmosférica. Em uma chama de h - drogênio e ar, em suas partes mais frias foram detectados íons H_3O^+ e NH_4^+ solvatados por até quatro moléculas de água.¹²⁷ Pos - teriormente, Hayhurst e Sugden adaptaram um nebulizador para soluções à chama de hidrogênio, tendo observado íons Li^+ , Na^+ e K^+ solvatados por uma molécula de água, calculando os calo - res de mono-solvatação respectivos.¹²⁸

A descoberta de íons solvatados em descargas elétri - cas foi feita por Knewstubb e Tickner, que estudaram os íons formados em uma descarga obscura em vapor d'água.¹²⁹ Os íons predominantes observados foram os hidratos de próton, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n^+$

com n variando de 0 a 5 e com as abundâncias relativas dos diferentes hidratos variando em função das condições da descarga.

A irradiação de gases a altas pressões (da ordem de centenas de Torr) com partículas alfa foi feita por Kebarle e Godbole, tendo sido observados íons tipo $H^+(H_2O)_n$, com n entre 1 e 6, no caso em que os gases irradiados continham traços de água.¹³⁰

Da mesma maneira, foram conseguidas evidências de que a solvatação de íons em fase gasosa é de importância fundamental na nucleação de vapor d'água para a produção de chuva. Este fato é aproveitado na prática na chamada "câmara de nuvens", que revela trajetórias de partículas carregadas.

Recentemente foi descrito na literatura um método experimental para análise de massa de sais orgânicos por meio de ionização com um pulso de luz produzido por um laser, sendo os íons positivos formados analisados por tempo de voo.¹³¹ Em sulfonatos, sulfatos e tiosulfatos com 8 a 12 átomos de carbono na cadeia alifática, os íons observados foram do tipo cátion (Na^+ ou K^+) solvatado por uma ou duas "moléculas" do sal. No caso específico dos tiosulfatos predominam os íons inorgânicos tipo $K(K_2SO_3)^+$, enquanto que nos sulfonatos predominam os do tipo $K(K_2SO_4)^+$.

As reações íon-molécula ionosféricas foram as que maior interesse despertaram nos pesquisadores, dada a sua importância para o conhecimento dos fenômenos atmosféricos. Espectrômetros de massa levados em foguetes revelaram a existência de vários íons solvatados na camada D ionosférica (entre 50 e 85 km de altitude), sendo os hidratos de próton os predominantes.¹³³

Vários métodos experimentais foram usados para o estudo em laboratório das reações ionosféricas, sendo mais empregados os aparelhos denominados "afterglows", estacionários ou de fluxo e a espectrometria de massa de alta pressão, sendo esta última técnica mais usada em estudos com finalidade química, os quais serão discutidos posteriormente.

O método de "afterglow" estacionário baseia-se na observação do decaimento de um plasma gerado por uma descarga obscura (glow discharge) de alta potência no gás que se pretende estudar. Um orifício de amostragem extrai os íons, que vão para um analisador de massa comum. Utilizando este aparelho, Lineberger e Puckett (além de outros autores) estudaram os processos que ocorrem em NO, tendo observado íons do tipo NO^+ . NO e $\text{NO}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$,^{134,135} e vários íons negativos em misturas NO- H_2O , como por exemplo $\text{NO}_2^- \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}_2^- \cdot \text{HNO}_2$, $\text{NO}_2^- \cdot \text{HNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e outros mais;¹³⁶ com base nestes resultados, os autores sugeriram que todos os íons produto finais das cadeias de reação ionosféricas são solvatados.¹³⁷ Os íons hidratados mereceram por parte dos mesmos autores um estudo mais minucioso, onde se propôs uma sequência de reações para explicar a formação de hidratos de próton a partir de íons NO^+ , sendo observados como produtos finais prótons solvatados por até quatro moléculas de água.^{138, 139} Os estudos em afterglow estacionário têm a desvantagem de ser tremendamente complicados por vários fenômenos colaterais, bem como por severas limitações instrumentais;¹⁴⁰ por esta razão, melhores resultados foram conseguidos por Ferguson e colaboradores ao serem desenvolvidos os afterglows de fluxo (flowing afterglows).

No afterglow de fluxo, uma descarga obscura gera um

plasma que é arrastado por um rápido fluxo de gás inerte através de um tubo provido de entradas para outros gases cujas reações se queira estudar. Um orifício de amostragem no fim deste tubo extrai íons do plasma e estes são submetidos a uma análise de massa. O estudo cinético de reações é feito variando-se o fluxo do gás de arraste e medindo-se as intensidades dos diferentes íons em função do fluxo.

O afterglow de fluxo tem a vantagem de reproduzir em laboratório as condições reinantes na camada D da ionosfera, ou seja, pressões da ordem de alguns Torr e temperaturas ao redor de 200 K. É também particularmente apropriado ao estudo de reações de associação de moléculas de solvente, que exigem um terceiro corpo de colisão para carregar consigo a exotermicidade da reação e estabilizar o íon solvatado formado. Este método permitiu a realização de estudos bastante extensos, cujos resultados serão discutidos apenas superficialmente.

Em gases atmosféricos na ausência de água, Yang e Conway¹⁴¹ observaram a formação de íons O_4^+ em espectrômetro de massa de alta pressão; Ferguson e colaboradores¹⁴²⁻¹⁴⁴ observaram, além deste, os íons N_6^+ , N_7^+ , N_8^+ , N_9^+ , He_3^+ e Ar_3^+ a 82 K, medindo as constantes de velocidade de associação e sua dependência com a temperatura. O mesmo grupo estudou a cinética de reações de NO^+ com CO_2 , O_2 e N_2 ¹⁴⁵ e as reações dos íons produto com NO e H_2O .

Os íons negativos ionosféricos foram estudados por Ferguson¹⁴⁶ e por Moruzzi e Phelps¹⁴⁷, estes últimos autores usando um tubo de arraste de íons (drift tube) para observar as reações que levam à formação de íons como $OH (H_2O)_n^-$ e $O_2 (H_2O)_n^-$ com n variando de 1 a 5, íons estes encontrados na ionosfera.¹³³

Outro aspecto importante da química ionosférica é constituído das reacções de íons metálicos formados em trilhas meteóricas. Ferguson e Fehsenfeld¹⁴⁸ observaram reacções que conduzem à formação de íons como MO_2^+ , MO_3^+ , MO_4^+ , MO_5^+ , $M_2O_2^+$, $M_2O_3^+$ e $M_2O_4^+$, onde M pode ser Na^+ , K^+ , Mg^+ e Fe^+ , sendo estas reacções lentas para Na^+ e K^+ e rápidas para os outros três íons. Estas reacções são importantes na camada D ionosférica mas não na camada E, onde a pressão é baixa e as reacções de terceira ordem têm pequena probabilidade de ocorrer. Estudos recentes usando tubos de arraste mostraram a existência de íons de sódio e potássio solvatados por CO_2 , O_2 e N_2 .¹⁴⁹ As reacções de Na^+ são importantes na camada E, onde sua concentração é máxima.¹⁵⁰ O mesmo método foi usado para a observação de íons de lítio solvatados por um átomo de argônio, sendo determinada a constante de equilíbrio desta associação.¹⁵¹ Um artigo de revisão a respeito de íons metálicos na ionosfera foi publicado recentemente.¹⁵²

Sem dúvida alguma, as reacções ionosféricas mais estudadas em laboratório tem sido as cadeias que conduzem aos hidratos de próton, que são os íons solvatados predominantes na região D.¹⁵³⁻¹⁶² O resultado destas investigações permitiu o estabelecimento da sequência completa de reacções, que se inicia com O_2^+ e NO^+ produzidos pelas radiações solares ou por reacções íon-molécula:¹⁵⁶

Para estes íons trihidratados as reacções mais favoráveis energeticamente são:

Os hidratos de próton formados sofrem hidratações sucessivas posteriormente; estas reações são exotérmicas, com o que as reações acima (endotérmicas) se tornam a via de reação mais favorável, competindo com vantagem com uma possível quarta solvatação dos íons precursores.¹⁵⁹ O produto final desta cadeia são os hidratos de próton, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ou, mais corretamente escritos, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, como será posteriormente discutido. Ainda com relação às reações supracitadas, uma reação análoga foi observada com amoníaco:^{135,160,163,164}

Os íons amônio sofrem mais solvatações formando íons tipo $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$.

Ainda com relação às cadeias formadoras de hidratos de próton, cumpre observar que na ionosfera o principal íon precursor é O_2^+ , que é muito mais abundante que NO^+ . O símbolo M designa uma molécula inerte qualquer que age como terceiro corpo de colisão e que carrega consigo a exotermicidade da reação.

Com base nas constantes de velocidade medidas em laboratório foram feitos cálculos de concentrações de íons solvatados na ionosfera, tendo os resultados concordado razoavelmente com os dados experimentais.^{165,166}

Um experimento bastante sofisticado levado a efeito por Clappitt e Gowland¹⁶⁷ sugere que a solvatação de íons desempenha um importante papel na condensação de hidrogênio em nuvens no espaço interestelar, fato este relacionado com a gênese de estrelas, segundo várias teorias. Os autores tomaram

uma placa de cobre recoberta de hidrogênio sólido à temperatura de 3 K; a pressão ambiente era da ordem de 10^{-10} Torr. Estas condições são semelhantes às existentes no espaço interestelar em nossa galáxia. A placa foi submetida a bombardeio por elétrons, sendo os íons positivos formados extraídos por um sistema de lentes eletrostáticas e submetidas a análise de massa. Os íons H^+ , por serem fragmentários, possuem energia cinética considerável e eram expulsos da placa, aglomerando moléculas de hidrogênio ao seu redor. O íon mais abundante observado inicialmente foi H_5^+ , mas no decorrer da experiência a pressão subiu até 10^{-9} Torr, tornando-se H_{15}^+ a espécie mais abundante. Em ambas as condições foram observados íons menos intensos diferindo entre si por 2 u.m.a. até H_{99}^+ (o limite do espectrômetro usado era 100 u.m.a.), crendo os autores que íons de massa ainda maior possam ser formados. A experiência foi repetida com deutério como gás ambiental, tendo sido observada uma série de íons diferindo entre si por 4 u.m.a., desta maneira confirmando as suposições anteriormente feitas com relação ao agente nucleante.

As experiências descritas neste ítem demonstram a importância dos fenômenos de solvatação de íons em processos naturais. Muitas delas foram feitas apenas com interesse geofísico, sem preocupações com relação aos problemas químicos envolvidos. Os estudos de solvatação de íons em fase gasosa com um enfoque químico do problema serão tratados a seguir.

3.2 - Estudos Químicos de Solvatação de Íons em Fase Gasosa

A técnica de afterglow de fluxo foi pouco empregada com finalidades químicas no estudo de problemas de solvatação. Apenas como exemplo pode-se citar o estudo feito por Bohme e Young onde são comparadas constantes de velocidade para reações de íons alcóxido livres e íons alcóxido solvatados por uma molécula de álcool.¹⁶⁸

A técnica mais usada até o presente momento para estudos de solvatação de íons em fase gasosa com vista a interesses químicos foi a espectrometria de massa de alta pressão. O primeiro pesquisador a medir constantes de equilíbrio de reações de formação de íons solvatados em espectrômetro de massa foi Beckey,¹⁶⁹ que observou prótons solvatados por até dez moléculas de água usando uma fonte de ionização por campo.

Esta técnica passou a ser usada largamente para estes estudos apenas quando Kobarle e colaboradores desenvolveram novos tipos de fontes iônicas com geometrias especialmente apropriadas ao estudo deste tipo de reação. Foram desenvolvidos dois tipos de fonte: um para trabalho a pressões de alguns Torr, com ionização por impacto de elétrons e outro para uso a pressões muito altas (centenas de Torr) com ionização por partículas alfa ou prótons de alta energia.¹⁷⁰⁻¹⁷² Usando esta aparelhagem Kobarle mediu constantes de equilíbrio de um grande número de reações de associação:

onde A^+ designa um íon qualquer e S um solvente. O trabalho desenvolvido por Kobarle e seu grupo foi praticamente completo ,

tendo sido estudadas várias reações. Dentre estas, a mais e -
xhaustivamente estudada foi a hidratação, tendo sido investiga-
dos íons de metais alcalinos,^{173,174} íons haleto,^{175,176} e ou-
tros íons negativos, como O_2^- , OH^- , CN^- , NO_2^- e NO_3^- ,^{175,177, 178}
bem como os hidratos de próton.^{130,154,179-182} Os resultados
obtidos nesta série de experiências levaram os autores a con -
clusões de importância fundamental a respeito da química da
solvatação.

As constantes de equilíbrio foram calculadas por Ke-
barle através da expressão:

$$K = I_n / I_{n-1} [S]$$

onde I_n é a intensidade do íon com n moléculas de solvente e
 I_{n-1} corresponde ao íon com $n-1$ moléculas. A partir dos valo -
res de $K_{n,n-1}$ obteve-se a variação de energia livre da reação
pela equação de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

que pode ser reescrita sob a forma:

$$\ln K = - (\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/R)$$

Determinando-se as constantes de equilíbrio em vári-
as temperaturas e fazendo-se um gráfico de $\ln K$ em função de
 $1/T$, obteve-se ΔH^0 pelo coeficiente angular da reta e ΔS^0 pelo
coeficiente linear, isto tudo para a etapa $(n-1,n)$ considerada.
Os valores de K foram determinados até a etapa 5,6 para os í-
ons de metais alcalinos e haleto e até 7,8 para H^+ e OH^- . Para
 $NH_4^+(NH_3)_n$ foram observados até $n=20$ a pressões de 200 Torr, mas
as constantes de equilíbrio foram medidas até a etapa 5,6.

A comparação entre os ΔG^0 para sucessivas etapas de
solvatação de um mesmo íon mostra para todos os casos uma que-
da brusca no incremento destes valores, o que foi interpretado

como devido ao preenchimento de uma camada interna de solvatação, onde as interações íon-solvente são muito fortes, fato este já postulado teoricamente por Magee e Funabashi.¹⁸⁴ Por exemplo, para $H^+(H_2O)_n$ nota-se duas claras descontinuidades nos incrementos de ΔG° para $n=4$ e $n=6$, que corresponderiam a estruturas simétricas e muito estáveis; para éter dimetílico como solvente, a descontinuidade ocorre para $n=2$;¹⁸⁵ para $NH_4^+(NH_3)_n$ para $n=4$.^{186,187} Outro fato fundamental revelado nesta série de estudos foi a verdadeira estrutura dos hidratos de próton, onde todas as moléculas de água são equivalentes, desta maneira invalidando a notação $H_3O^+(H_2O)_n$ usada por outros autores e confirmando a notação $H^+(H_2O)_n$.

Os estudos de competição entre vários solventes levaram a resultados de grande significação: por exemplo, na solvatação competitiva de prótons por água e metanol, este último mostrou ser capaz de formar aglomerados mais estáveis que os hidratos correspondentes até $n=6$, onde n significa o número total de moléculas de solvente (água mais metanol); para as etapas seguintes, a água é preferida.¹⁸⁸ No caso de competição entre água e amoníaco para solvatar NH_4^+ , o último é preferido até $n=4$, sendo a água preferida para as etapas posteriores.¹⁸³ Estes resultados podem ser explicados pelas fortes atrações eletrostáticas entre os íons e metanol ou amoníaco a curta distância, sendo a água preferida a longa distância pela sua capacidade de formar fortes pontes de hidrogênio.¹⁸⁹

Com relação ao assunto mais diretamente relacionado a este trabalho, muitos íons negativos foram estudados, seja com um único solvente, seja em estudos competitivos de solvatação. Como primeiro ponto digno de nota, as energias de solvatação

ção de íons negativos são maiores que as dos íons positivos isoeletrônicos.^{176,190} Estudos de solvatação de íons OH^- por água e haletos de hidrogênio levaram à conclusão de que as energias de solvatação crescem com o aumento da acidez do solvente.¹⁹¹ Por outro lado, estudos de hidratação de íons haleto mostraram que as energias de solvatação crescem com o aumento da basicidade do íon negativo.¹⁷⁵

O tipo de interação entre íon e solvente foi também objeto de estudos. Comparações feitas entre os solventes água, metanol e acetonitrila mostraram que nem sempre as pontes de hidrogênio são as interações mais favoráveis energeticamente para a primeira etapa de solvatação, mas que elas são sempre as mais importantes em aglomerados grandes.^{192,193} Um resumo relacionado a estudos de interações do tipo ponte de hidrogênio levou ao cálculo das energias destas ligações para diferentes íons e solventes.¹⁹⁴

Foram ainda estudados os fatores fundamentais que influem em qualquer processo de solvatação em fase gasosa, a saber: pressão e temperatura. Foi observado que um aumento da pressão e diminuição da temperatura favorecem a formação de íons com maior número de moléculas de solvente.¹⁷⁰ Quanto à utilização dos dados obtidos em fase gasosa, Kebarle mostrou ser possível utilizar a soma dos ΔH° de solvatação até a etapa 5,6 como uma aproximação muito boa de calores de solvatação de íons em solução. O cálculo foi feito para a hidratação dos íons de metais alcalinos,¹⁷⁴ tendo os resultados concordado bem com valores experimentais obtidos em solução.

A solvatação de íons em fase gasosa já recebeu algum tratamento teórico. Kebarle e Searles^{173,174} propuseram um mo-

delo para cálculo de interações íon-solvente, mais especificamente íons de metais alcalinos e água. O modelo usado foi eletrostático, onde a energia de hidratação de uma determinada etapa (E_n) seria dada pela expressão:

$$E_n = E_{\text{dip}} + E_{\text{pol}} + R_{\text{dip}} + R_{\text{el}}$$

onde E_{dip} simboliza uma atração entre íon e dipolo permanente, E_{pol} uma atração entre íon e dipolo induzido, R_{dip} é a repulsão entre dipolos (em casos de solvatação múltipla) e R_{el} é a repulsão entre as nuvens eletrônicas do íon e dos solventes. Para este último potencial foi usada a forma A/r^a , com a variando entre 6 e 12; para os valores de A , foram utilizados dados obtidos em experiências de espalhamento entre Ar e Ne. Os valores calculados de E_n concordaram com os valores experimentais apenas nas duas primeiras etapas de solvatação. A não-concordância para as etapas seguintes pode ser explicada pela excessiva simplicidade do modelo.

Mais recentemente, Spears^{195,196} fez cálculos das energias dos primeiros estágios de hidratação para os íons dos metais alcalinos. A expressão usada para o cálculo foi:

$$E = -E_d - E_p - E_q - E_{\text{disp}} + E_n$$

onde E_d simboliza a atração íon-dipolo permanente, E_p a atração íon-dipolo induzido, E_q a atração íon-quadrupolo, E_{disp} representa as forças de dispersão de London e E_n é a repulsão entre as nuvens eletrônicas. A expressão completa usada foi:

$$E = -\frac{\mu_D e}{r^2} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) e^2}{r^4} - \frac{M_q e}{2r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) - \frac{C}{r^6} + A r^{-b}$$

onde θ é o ângulo formado pelo vetor $\underline{r}$ com o eixo molecular, a constante C é dada pela expressão:

$$C = 15,7 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 / \left[(\alpha_1/N_1)^{1/2} + (\alpha_2/N_2)^{1/2} \right]$$

sendo α_1 e α_2 as polarizabilidades e N_1 e N_2 o número total de elétrons polarizáveis do íon e do solvente, respectivamente. O potencial repulsivo, obtido de experiências de espalhamento de íons em gases nobres, foi otimizado nos valores de A e b para reproduzir o valor experimental determinado por Kebarle para o íon K^+ , a partir do que se calculou as energias para os outros íons, em boa concordância com os valores experimentais.

Um cálculo mais sofisticado foi feito por Clementi e Popkie¹⁹⁷ para o íon $Li^+ \cdot H_2O$, usando um método ab-initio Hartree-Fock com otimização da geometria. Os valores da energia de solvatação e distância $Li-H_2O$ concordam perfeitamente com os valores experimentais e os calculados por Spears. É evidente que o modelo eletrostático é mais utilizado por serem os seus parâmetros mais facilmente avaliados em termos químicos.

Com relação aos trabalhos experimentais mencionados nesta seção, as críticas que se pode fazer são relacionadas às limitações da técnica experimental de espectrometria de massa de alta pressão. Os resultados quantitativos podem eventualmente ser falseados por problemas de discriminação de massa no ato da amostragem da população iônica da fonte¹⁴⁰ e os íons solvatados podem ser decompostos ao sofrerem a aceleração para a análise de massa,¹⁹⁸ desta maneira não se medindo exatamente as verdadeiras intensidades de equilíbrio dos íons. Como consequência, os valores calculados das funções termodinâmicas (a partir das constantes de equilíbrio) podem ter erros grosseiros, o que de certa maneira explica os resultados discordantes obtidos por outras técnicas experimentais, como por exemplo os valores para a energia de mono-hidratação de Cs^+ , em tubo de

arraste, por McKnight e Sawina^{198,199} e os resultados obtidos em espectrômetro de massa "tandem" para $D^+.H_2O$ e $OD^-.H_2O$ por Friedman e colaboradores.^{200,201}

Os últimos autores mencionados fizeram ainda uma restrição mais séria aos valores obtidos por Kebarle, pondo em dúvida a obtenção de condições de equilíbrio na fonte iônica que este autor usou. Se o equilíbrio realmente não for atingido, os dados numéricos de Kebarle não têm qualquer significado, uma vez que pequenas variações nos valores das constantes de equilíbrio provocam variações grandes nos valores calculados de entalpias, entropias e energias livres de reações. Estas críticas, porém, não invalidam os resultados qualitativos obtidos, os quais são de importância fundamental para um melhor conhecimento dos fenômenos de solvatação de íons em fase gasosa.

4. REAÇÕES ENTRE ÍONS ALCÓXIDO E FORMIATOS DE ALQUILA

Quando o presente estudo foi iniciado, em agosto de 1970, o objetivo visado foi caracterizar a influência que a afinidade protônica de íons alcóxido, ou acidez dos álcoois, recentemente determinada em fase gasosa,^{53,72} poderia ter na química de reações íon-molécula em fase gasosa. Assim, um caso de interesse seria a reação destes íons negativos com ésteres através de um processo nucleófilo, cuja analogia em fase líquida pode ser encontrada nas reações de transesterificação catalisadas por bases. O estudo com os formiatos de alquila revelou em todos os casos que o caminho principal destas reações não é simplesmente o deslocamento de um alcóxido por outro, mas a formação de um íon complexo, posteriormente identificado como um íon negativo solvatado em fase gasosa.

A observação destas espécies permitiu o estudo de suas reatividades, chegando-se ao estabelecimento de uma ordem relativa de capacidade de solvatação para os álcoois alifáticos simples. Estes resultados foram apresentados na XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência e publicados sob forma definitiva no Journal of the American Chemical Society.²⁰²

4.1 - Generalidades sobre Formação e Reações de Íons Negativos em Fase Gasosa

Como as reações íon-molécula relatadas neste capítulo e no seguinte são características do comportamento de íons negativos em fase gasosa, é importante destacar alguns aspectos fundamentais sobre íons negativos. Embora em solução a importância de íons positivos e negativos esteja estreitamente relacionada, a observação dos mesmos em fase gasosa por técnicas de espectrometria de massa revela um número bem maior de possíveis íons positivos do que negativos, refletindo o fato de que só alguns fragmentos moleculares possuem íons negativos caracterizados por potenciais não-dissociativos. Desta maneira a comparação de espectros de massa de íons positivos com os de íons negativos das mesmas substâncias mostra diferenças enormes no número de fragmentos iônicos produzidos.

O reduzido número de fragmentos moleculares capazes de formar íons negativos estáveis e a dificuldade em uma predição a priori da possível existência de um íon ou outro faz com que as reações íon-molécula de íons negativos revelem produtos inesperados, dos quais o presente trabalho é um exemplo marcante. Este comportamento contrasta com as reações entre íons positivos e moléculas neutras, onde os produtos podem quase sempre ser previstos conhecendo-se as estruturas dos reagentes envolvidos.

A formação de íons negativos é também um processo em geral menos conhecido e não tão simples como a formação de íons positivos, a qual envolve simplesmente a remoção de um elétron pela colisão com um elétron ou fóton. No caso de íons ne-

gativos, um elétron se associa à molécula ou fragmento, vencendo a repulsão de uma nuvem eletrônica, razão pela qual este mecanismo não pode ser descrito em termos simples.

Quando um gás poliatômico é bombardeado por elétrons vários tipos de íons negativos podem ser observados:²⁰³

a) íons primários: íons negativos ditos primários são aqueles formados pela simples captura de um elétron por uma molécula neutra. São geralmente observados em bombardeios com elétrons lentos e quase sempre possuem excitação interna.

b) íons fragmentários: São formados em processos de ionização dissociativa, que ocorrem em bombardeios com elétrons de energias as mais variadas, através de mecanismos que serão discutidos em seguida.

c) íons meta-estáveis: São produzidos por reações unimoleculares de íons negativos excitados internamente.

d) íons com carga múltipla: Poucos íons negativos deste tipo foram observados. Quando formados, o processo envolve a formação de um íon molecular altamente excitado e dupla produção de par iônico.

No espectrômetro de RCI, já pelas pequenas energias eletrônicas empregadas, já pela escala de tempo característica do método, não se observam íons meta-estáveis nem com carga múltipla. Com relação ao interesse específico deste trabalho, deve-se examinar mais a fundo os mecanismos de formação dos íons fragmentários, que são os seguintes:

a) Produção de par iônico: Os processos envolvendo a formação de par iônico não envolvem na realidade a captura direta de elétrons, pois o elétron incidente dá origem a um estado eletrônico que se dissocia, dando um íon positivo e um íon

negativo:

O processo de produção de par ocorre a partir de uma energia mínima para os elétrons incidentes. O limiar de energia no qual o processo começa a ocorrer é denominado, como no caso de íons positivos, de "potencial de aparecimento", cujo valor, no caso de íons negativos, é dado pela expressão:

$$A = AE(B) - I(A) - D(A-B)$$

onde $AE(B)$ é a afinidade eletrônica do fragmento B, $D(A-B)$ é a energia de dissociação da ligação A-B e $I(A)$ o potencial de ionização do fragmento A. A energia cinética dos fragmentos formados é distribuída estatisticamente de acordo com os graus de liberdade internos e a massa dos íons formados.

b) Captura eletrônica dissociativa: Neste processo o elétron incidente dissocia a molécula, ligando-se a um dos fragmentos:

Este processo só se dá com elétrons que possuem uma energia muito bem definida, suficiente para dissociar a ligação e se associar a um dos fragmentos. Esta energia é dada pela expressão:

$$E = AE(B) - D(A-B)$$

A formação de íons OH^- a partir de H_2O representa um caso típico deste processo. O espectro de aparição deste íon é mostrado na figura 3.

Muito comuns são os casos de produção de íons por captura dissociativa de elétrons térmicos. Entende-se por elétrons térmicos aqueles dotados de energias da ordem de kT , sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Para

FIGURA 3 : Espectro de aparição do íon OH^- a partir de H_2O .
Voltagem de aprisionamento: 0,7 V; frequência do
oscilador marginal: 307,1 kHz. Modulação : campo
magnético.

temperaturas ambientes, esta energia é da ordem de 0,02 eV. Os processos de captura de elétrons térmicos são excepcionalmente favorecidos na cela do espectrômetro de RCI, pois a mesma aprisiona elétrons juntamente com os íons negativos.

Os elétrons térmicos presentes na cela de RCI são devidos a dois processos: espalhamento inelástico do feixe eletrônico de ionização pelas moléculas do gás presente ou arrancamento de elétrons secundários das moléculas pelo feixe, se os elétrons de ionização possuírem energia suficiente.

Um fator muito importante que deve ser levado em conta se se vai usar um determinado íon como reagente é o seu conteúdo energético. A energia é distribuída estatisticamente entre o íon e o fragmento neutro. A energia cinética máxima que um fragmento pode ter é dada pela expressão:²⁰³

$$E_{\text{máx}} = \frac{M_a}{M_a + M_b} AE(B) - D(A-B) + E$$

onde M_a é a massa do fragmento neutro A, M_b a massa do íon B^- e E a energia dos elétrons incidentes. Esta expressão não leva em conta os graus de liberdade internos do íon e do fragmento neutro. A energia mínima (ideal) do íon é zero, no caso em que o fragmento leva consigo toda a energia desprendida no processo.

4.2 - Parte experimental

4.2.1 - Reagentes

A maior parte dos reagentes empregados neste traba -

lho foi obtida comercialmente: o formiato de metila, da Eastman; formiato de etila, Baker e BDH; etilmercaptana e propilenoglicol da BDH; trifluoreto de boro, metilamina, di,metilamina, cloreto de hidrogênio, cloreto de etila, da Matheson; metanol, Carlo Erba e Baker; etanol e n-propanol, Merck; isopropanol, Reagen; tert-butanol, Fisher.

Os formiatos de butila e propila foram preparados segundo procedimentos indicados por Vogel²⁰⁴ a partir de ácido fórmico (Braun e Baker) e os correspondentes álcoois, n-propa - nol (Merck), isopropanol (Reagen), n-butanol (Carlo Erba), iso-butanol (Riedel-de Haen) e sec-butanol (BDH).

O formiato de tert-butila foi inicialmente preparado pelo método descrito por Taylor,²⁰⁵ sendo usado cloreto de tert-butila (Eastman), ácido fórmico (Baker) e formiato de só - dio (Baker). Este método tem a desvantagem de dar um rendimento muito baixo, razão pela qual a preparação foi novamente enceta-da, utilizando-se desta vez o método de van Es e Stevens:²⁰⁶ em primeiro lugar, foi preparado anidrido fórmico-acético pala rea- ção de anidrido acético (Merck) com ácido fórmico anidro (May & Baker, desidratado com ácido pirofosfórico e destilado); ao ani- drido foi adicionado tert-butanol (Fisher), sendo obtido o for- miato de tert-butila com bom rendimento (80%).

O formiato de fenila foi sintetizado pelo método des- crito por Sofuku:²⁰⁷ preparou-se inicialmente anidrido fórmico- acético a partir de formiato de sódio (Baker) e cloreto de ace- tila (Baker & Adamson);²⁰⁸ ao anidrido foi adicionado fenol (QEEL) em presença de bicarbonato de sódio (Merck).

Os nitritos de alquila foram preparados pela alcoóli- se de nitrito de isoamila, seguida de três destilações em linha

de vácuo para a purificação do produto. O nitrito de isoamila foi preparado a partir de ácido sulfúrico (Baker), nitrito de sódio (BDH) e iso-pentanol (Fisher).^{209,210}

Os compostos deuterados foram preparados a partir dos álcoois correspondentes ou água pesada (Merck); são eles: nitritos de metila-d₃ e etila-d₅, formiato de metila-d₃ e etila-d₅ e formiato de isopropila-d₆, este último obtido através da reação de ácido fórmico com isopropanol-d₆, que foi obtido pela redução de acetona-d₆ (Merck) com hidreto de lítio e alumínio (Carlo Erba), sendo o produto de redução separado do solvente (éter), presente em grande excesso, por meio de cromatografia de gás preparativa.

Foi ainda preparado etanol-d₁ pela reação de sódio metálico com etanol, seguida pelo tratamento do etóxido com água pesada (Merck).

Todos os compostos preparados e os obtidos comercialmente que não eram de qualidade analítica de pureza foram purificados por meio de lavagens apropriadas, secos e destilados; no momento da preparação das amostras, as substâncias foram novamente destiladas em linha de vácuo. A pureza das substâncias purificadas foi verificada por espectroscopia no infravermelho, RMN ou cromatografia de gás, conforme o caso. Ao se necessitar maior rigor, tirou-se espectro de massa de íons positivos no próprio espectrômetro de RCI, a baixa pressão (10^{-7} Torr).

4.2.2 - Preparação das amostras

O espectrômetro de RCI, como foi anteriormente mencio

nado, é dotado de duas entradas para amostras gasosas ou voláteis providas de juntas esmerilhadas cônicas 14/35: a estas entradas pode-se adatar tubos (para líquidos) ou balões (para amostras gasosas). A evacuação das entradas é feita por meio de um sistema de bomba de difusão e bomba mecânica rotativa.

As amostras líquidas foram evacuadas nas próprias entradas do espectrômetro, sendo previamente congeladas com nitrogênio líquido (-198°C). Para evitar a presença de pequenas quantidades de ar, o ciclo congelamento-bombeamento-aquecimento foi repetido por mais uma vez, via de regra.

As amostras gasosas foram armazenadas em balões de vidro providos de torneira de alto vácuo. Também estas amostras foram evacuadas após congelamento com nitrogênio líquido, repetindo-se a operação supra descrita. As preparações de misturas de gases foram feitas em linha de vácuo, medindo-se a pressão parcial dos componentes pela queda na altura de uma coluna de mercúrio. Estas misturas também foram armazenadas nos já mencionados balões de vidro providos de torneira de alto vácuo, após evacuação a -198°C . Para melhorar a precisão das leituras de pressões parciais foi usado um catetômetro para medir a altura da coluna de mercúrio. As misturas foram homogeneizadas por no mínimo quatro ciclos de congelamento e aquecimento.

Sempre que possível, procurou-se usar balões também para armazenar amostras líquidas, em especial aquelas deuteradas. Este procedimento tem a vantagem de facilitar muito a manipulação das amostras, uma vez que as mesmas já se encontram na ausência de ar. Basta colocar-se o balão na entrada do espectrômetro, evacuando-se apenas sua parte externa com o auxílio do sistema de vácuo secundário do aparelho.

4.3 - Resultados e Discussão

4.3.1 - Espectros de íons negativos de nitritos de alquila

Os nitritos de alquila foram usados no presente trabalho como fonte de íons alcóxido, que são os fragmentos mais abundantes em seu espectro de massa de íons negativos.²¹¹

A curva de aparição de íons metóxido a partir de nitrato de metila é mostrada na figura 4. A produção destes íons se dá principalmente por captura dissociativa e apresenta a maior seção de choque para elétrons de energia térmica. Conforme mencionado anteriormente, estes elétrons térmicos são elétrons espalhados ou elétrons secundários arrancados de moléculas do gás presente na cela, se os elétrons de ionização tiverem energia suficiente. Este fato explica a forma da curva da figura 4 onde se pode observar que além de um valor determinado é que a intensidade do íon cresce continuamente. Energias eletrônicas típicas utilizadas neste trabalho foram de 20 eV.

Conforme o discutido anteriormente, a cela de RCI favorece grandemente a ocorrência destes processos envolvendo elétrons térmicos, uma vez que estes são aprisionados conjuntamente com os íons negativos. Resulta daí que a formação de íons alcóxido ocorre por toda a cela e não apenas no feixe eletrônico de ionização. Apesar de isto impossibilitar medidas cinéticas, neste tipo de cela, uma vez que as expressões necessitam do tempo de residência dos íons na cela, calculadas a partir da distância percorrida desde o feixe de elétrons até o fim da região analisadora, este fenômeno foi de grande utilidade para os estudos qualitativos feitos.

A principal vantagem foi o fato de se poder usar pe -

FIGURA 4 : Espectro de aparição do íon CH_2O^- a partir de nitrato de metila. $P = 5,6 \times 10^{-6}$ Torr; frequência do oscilador marginal: 307,1 kHz. Modulação - campo magnético.

quenas pressões parciais de nitritos de alquila: ao se introduzir o outro reagente, o sinal correspondente aos íons alcóxido aumenta notavelmente, com o que correntes de emissão pequenas puderam ser utilizadas, com o fim de se minimizar efeitos de carga espacial. A presença de elétrons térmicos em excesso, aliás, pode causar problemas, em especial ao se trabalhar a altas pressões ou se usar correntes de emissão muito elevadas. Ambos os procedimentos provocam um aumento no número destes elétrons, sendo os fenômenos de carga espacial os responsáveis por distorções de linhas de absorção ou mesmo desaparecimento completo de sinais, ao se atingir pressões de aproximadamente 3×10^{-4} Torr. É importante destacar que a cela de RCI possivelmente tem um limite de armazenamento de cargas elétricas, de modo que em condições de elevada densidade de cargas (número de íons mais elétrons muito grande) pode haver uma perda de íons apreciável, causada por repulsão coulômbica.

Os espectros de massa de íons negativos dos nitritos de alquila foram obtidos a pressões da ordem de 5×10^{-6} Torr, energia eletrônica de 20 eV e correntes de emissão sempre abaixo de 0,4 microampères. Usou-se modulação de campo magnético, uma vez que a modulação de energia eletrônica não oferece nenhuma vantagem neste caso. Desta maneira, os espectros apresentados nas figuras subsequentes exibem as primeiras derivadas das linhas de absorção, o que ainda facilita a medida do espectro com o fim de se saber massas de íons. Cumpre ainda observar que no presente estudo procurou-se sempre otimizar os sinais e não as condições da cela para se obter informações cinéticas, uma vez que o interesse principal desta parte do trabalho foi o estabelecimento de sequências de reações e estruturas de íons.

O espectro de massa de íons negativos de nitrito de metila é mostrado na figura 5. Observa-se claramente que o íon mais intenso é CH_3O^- (m/e 31), sendo m/e 60 correspondente ao íon $\text{M}-1^-$. O íon NO_2^- (m/e 46) é formado por uma reação dos íons metóxido com o próprio nitrito de metila, podendo ainda ser formado diretamente a partir do nitrometano, que é isômero do nitrito de metila. A isomerização pode ocorrer por ação de luz ou calor e por esta razão os nitritos de alquila foram conservados sob refrigeração e em balões envoltos em folha de alumínio. O uso de pressões parciais pequenas de nitritos de alquila, aliado aos cuidados mencionados lograram reduzir a intensidade observada do íon m/e 46 a um valor mínimo.

A tabela I apresenta as intensidades relativas dos diferentes íons gerados nos vários nitritos de alquila empregados neste trabalho. É importante observar que o nitrito de etila, além dos íons apresentados na tabela, exhibe mais um íon a m/e 43 correspondente a $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$,²¹¹ sendo que em outros nitritos não foram observados íons correspondentes nos respectivos espectros de massa de íons negativos.

De uma maneira geral, todos os espectros dos nitritos de alquila apresentam um pico a m/e 87, que corresponde ao íon isopentóxido, o qual provém de impurezas de nitrito de isoamila a partir do qual todos os outros nitritos de alquila foram preparados. Este pico foi minimizado destilando-se em linha de vácuo o nitrito preparado por três vezes, desprezando-se em cada destilação as frações menos voláteis.

FIGURA 5 : Espectro de massa de íons negativos de nitrito de metila. $P = 5,6 \times 10^{-6}$ Torr; frequência do oscilador marginal: 153,5 kHz; modulação: campo magnético; varredura: 10 kG; energia eletrônica: 20 eV.

TABELA I

Intensidades relativas dos íons negativos
de nitritos de alquila a 20 eV

	Pressão (Torr)	RO^-	NO_2^-	HNO^- (DNO^-)	M-H^- (M-D^-)
CH_3ONO	$8,5 \times 10^{-6}$	100	8,3	-	11
CD_3ONO	$4,8 \times 10^{-6}$	100	-	33	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	$9,2 \times 10^{-6}$	100	57	18	-
$\text{C}_2\text{D}_5\text{ONO}$	$8,0 \times 10^{-6}$	100	63	10	-
$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{ONO}$	$8,4 \times 10^{-6}$	100	25	-	-

4.3.2 - Produtos da reação entre íons alcóxido e formiatos de alquila

O estudo destes sistemas foi feito primeiramente introduzindo-se no espectrômetro misturas previamente preparadas de nitritos de alquila e formiatos de alquila com pressões parciais relativas de aproximadamente 1:2. Isto foi feito porque na época o aparelho ainda não estava equipado com uma segunda entrada para amostras. Quando esta foi instalada, as proporções entre as pressões parciais foram mantidas ainda ao redor deste valor.

Os espectros de massa de íons negativos destas misturas foram registrados em condições semelhantes às usadas para os nitritos de alquila sozinhos, isto é, energia eletrônica de 20 eV e correntes de emissão de aproximadamente 0,2 microampères. Os valores das correntes de emissão foram lidos no microamperímetro que acompanha o aparelho e são valores aproximados. As pressões foram lidas no medidor de corrente da bomba iônica e também não merecem grande confiança, sendo valores típicos de trabalho da ordem de grandeza de 10^{-6} a 10^{-5} Torr (10^{-4} a 10^{-3} N.m⁻²).

Os espectros destas misturas apresentaram como produto sempre presente um íon de massa alta e, em alguns casos específicos, íons alcóxido deslocados do éster, sendo que a formação deste segundo produto ocorre apenas quando o íon deslocado contém um grupo alquila igual ou maior que aquele pertencente ao íon alcóxido reagente. Por este motivo, a apresentação dos resultados experimentais será feita em função dos tamanhos relativos dos grupos alquila pertencentes aos íons alcóxido reagen-

tes (RO^-) e aos formiatos de alquila (HCOOR').

4.3.2.1 - $\text{R} > \text{R}'$

Os espectros de massa de íons negativos de todas as misturas enquadradas nesta categoria exibiram apenas um íon produto a massas altas. A figura 6 mostra o espectro de uma mistura de nitrito de isopropila e formiato de metila, podendo-se observar o pico intenso a m/e 91 correspondente ao íon produto.

Em todos os sistemas estudados dentro desta categoria a técnica de ressonância dupla, aliada a estudos de variação de intensidades dos íons em função da pressão total, bem como a coincidência entre os espectros de aparição, mostraram que estes produtos provêm apenas de reação dos íons alcóxido, sendo os outros íons produzidos pelos nitritos de alquila não-reativos.

A tabela II apresenta as intensidades relativas dos íons observados nos vários sistemas incluídos nesta categoria. Pela observação das massas destes produtos nos vários sistemas estudados, notou-se que são iguais à soma das massas dos íons reagentes e dos ésteres menos 28 unidades de massa atômica, podendo-se escrever tentativamente a reação que ocorre como:

Com base nas características químicas dos sistemas estudados, o fragmento neutro expulso só poderia ser CO ou C_2H_4 . Observando-se ainda as massas dos produtos, verificou-se que esta perda de massa era constante para todos os sistemas, quais quer fossem os grupos R e R'; com o uso de reagentes totalmente deuterados, como se verá na próxima categoria, onde C_2H_4 não pode se formar, a perda de massa observada continuou sendo de 28 u.m.a., o que se constituiu numa forte evidência de que o frag-

FIGURA 6 : Espectro de uma mistura de nitrito de isopropila e formiato de metila. $P = 1,0 \times 10^{-5}$ Torr; frequência do oscilador marginal: 153,5 kHz; modulação: campo magnético; varredura: 10 kg; energia eletrônica : 20 eV.

TABELA II

Intensidades dos íons em misturas 1:2 de nitritos de alquila
e formiatos de alquila, para R,R'

Misturas	Pressão (Torr)	RO ⁻ (m/e)	complexo (m/e)	HNO ⁻	NO ₂ ⁻
C ₂ H ₅ ONO/HCOOCH ₃	8,0x10 ⁻⁶	100 (45)	30 (77)	10	-
C ₂ H ₅ ONO/HCOOCD ₃	2,5x10 ⁻⁵	100 (45)	44 (80)	11	-
iso-C ₃ H ₇ ONO/HCOOCH ₃	1,0x10 ⁻⁵	100 (59)	72 (91)	6,5	13
iso-C ₃ H ₇ ONO/HCOOCD ₃	1,2x10 ⁻⁵	100 (59)	70 (94)	7,1	14
iso-C ₃ H ₇ ONO/HCOOC ₂ H ₅	7,6x10 ⁻⁶	100 (59)	44 (105)	-	6,3

mento neutro expulso é monóxido de carbono, CO. Com base neste resultado, a fórmula bruta dos íons produto pode ser escrita como $(RR'O_2H)^-$; a reação por sua vez foi escrita como sendo:

Tal reação pode ser considerada como a análoga, em fase gasosa, das reações de descarbonilação de formiatos de alquila por bases fortes, observadas em solução por Powers e colaboradores.²¹² As reações observadas dentro desta categoria foram as seguintes:

4.3.2.2 - $R \leq R'$

Os espectros de massa de íons negativos dos sistemas pertencentes a esta categoria apresentaram sem exceção picos intensos correspondentes aos produtos observados nos sistemas onde R é maior que R'. Todos os espectros a baixa pressão destes sistemas mostraram ainda picos correspondentes a íons $R'O^-$, formados por deslocamento nucleófilo. A figura 7 mostra o espectro de uma mistura de nitrito de metila e formiato de isopropila, onde se pode observar, além do produto de descarbonilação (m/e 91), a formação do íon isopropóxido (m/e 59).

Estudos de ressonância dupla e de variação de intensidades dos íons em função da pressão total evidenciaram que ambos os produtos são formados a partir unicamente do íon alcóxido reagente, sendo os demais íons do espectro dos nitritos de

FIGURA 7 : Espectro de uma mistura de nitrito de etila e formiato de isopropila. $P = 2,0 \times 10^{-5}$ Torr; Frequência do oscilador marginal: 153,5 kHz; modulação: campo magnético; varredura: 10 kG; energia eletrônica: 20 eV.

alquila não-reativos. Escreveu-se então a reação de deslocamento nucleófilo geral como sendo:

Aumentando-se a pressão das misturas (acima de aproximadamente 2×10^{-5} Torr) observou-se a formação de um produto terciário, que a técnica de ressonância dupla e as variações de intensidade em função da pressão mostraram ser formados por reações dos íons $R'O^-$. Em todos os casos as massas de tais íons mostraram ser iguais à soma das massas dos reagentes ($R'O^-$ e $HCOOR'$) menos 28 unidades de massa atômica. Fazendo-se as mesmas considerações já apresentadas quando da elucidação destas reações para a categoria anterior, concluiu-se que estes íons terciários são formados por uma reação análoga, que foi assim escrita:

Na figura 7 pode-se notar este produto terciário como um pico intenso a m/e 119. A tabela III apresenta as intensidades dos íons observados nos espectros dos sistemas enquadrados na presente categoria. Os dados apresentados corresponderam à observação das seguintes reações:

TABELA III

Intensidades dos íons observados nos sistemas nitritos
de alquila - formiatos de alquila, para $R \neq R'$

Misturas	Pressão (Torr)	$(RR'O_2H)^-$ (m/e)	$R'O^-(m/e)$	$(R'R'O_2H)^-$ (m/e)
$CH_3ONO/HCOOC_2H_5$	$1,3 \times 10^{-5}$	57 (77)	8,5(45)	9,0(91)
$CH_3ONO/HCOOn-C_3H_7$	$1,1 \times 10^{-5}$	23 (91)	18 (59)	16 (119)
$CH_3ONO/HCOOiso-C_3H_7$	$1,1 \times 10^{-5}$	44 (91)	19 (59)	20 (119)
$CH_3ONO/HCOOn-C_4H_9$	$1,1 \times 10^{-5}$	64 (105)	29 (73)	22 (147)
$CH_3ONO/HCOOiso-C_4H_9$	$1,2 \times 10^{-5}$	80 (105)	42 (73)	47 (147)
$CH_3ONO/HCOOsec-C_4H_9$	$1,1 \times 10^{-5}$	50 (105)	52 (73)	48 (147)
$CH_3ONO/HCOOtert-C_4H_9$	$1,3 \times 10^{-5}$	29 (105)	58 (73)	52 (147)
$C_2H_5ONO/HCOOn-C_3H_7$	$1,1 \times 10^{-5}$	60 (105)	6,4(59)	5,9(119)
$C_2H_5ONO/HCOOiso-C_3H_7$	$1,6 \times 10^{-5}$	64 (105)	13 (59)	13 (119)
$C_2H_5ONO/HCOOn-C_4H_9$	$1,2 \times 10^{-5}$	59 (119)	8,5(73)	4,7(147)
$C_2H_5ONO/HCOOiso-C_4H_9$	$1,3 \times 10^{-5}$	52 (119)	13 (73)	7,4(147)
$C_2H_5ONO/HCOOsec-C_4H_9$	$1,2 \times 10^{-5}$	38 (119)	17 (73)	8,2(147)
$C_2H_5ONO/HCOOtert-C_4H_9$	$1,0 \times 10^{-5}$	22 (119)	17 (73)	5,6(147)
$iso-C_3H_7ONO/HCOOtert-C_4H_9$	$1,4 \times 10^{-5}$	53 (133)	19 (73)	16 (147)
$CD_3ONO/HCOOCH_3$	$6,6 \times 10^{-6}$	114 (66)	6,5(31)	50 (63)
$CH_3ONO/HCOOCD_3$	$4,5 \times 10^{-6}$	280 (66)	0,2(34)	77 (69)
$CD_3ONO/HCOOC_2H_5$	$1,0 \times 10^{-5}$	48 (80)	6,8(45)	8,2(91)
$CD_3ONO/HCOOCH(CD_3)_2$	$1,5 \times 10^{-5}$	60(100)	27 (65)	15 (125)
$C_2D_5ONO/HCOOC_2H_5$	$7,0 \times 10^{-6}$	210 (96)	12 (45)	33 (91)
$iso-C_3H_7ONO/HCOOCH(CD_3)_2$	$2,0 \times 10^{-5}$	47(125)	2,5(65)	16 (131)

NOTA: A intensidade dos íons alcóxido reagentes (RO^-)
em todos os casos foi considerada igual a 100.

A ocorrência dos deslocamentos nucleófilos apenas nestes casos, bem como as variações nas intensidades dos produtos, autorizaram a afirmação de que a reação de deslocamento nucleófilo é favorecida pelo aumento no tamanho e na ramificação do grupo alquila do éster. Este fato se assemelha aos resultados obtidos por Brauman e Blair^{53,72} para reações de transferência de prótons entre íons alcóxido e álcoois, onde, da mesma maneira, as reações ocorrem para dar origem a íons alcóxido maiores. As mesmas ponderações feitas para este caso podem ser aplicadas aos deslocamentos nucleófilos. A diferença de entalpia da reação

pode ser considerada como a soma entre a diferença das energias das ligações C-O nos dois ésteres e a diferença entre as afinidades eletrônicas dos radicais alcóxido. Não existem dados na literatura para o caso específico dos formatos de alquila, porém para os acetatos correspondentes a energia da ligação C-O é constante dentro de 1 kcal.mol⁻¹, apesar das diferenças nos valores absolutos refletindo os diferentes calores de formação de CH₃CO[•] e dos radicais alcóxido.^{213,214} Se, destarte, considerar-se a energia da ligação C-O como constante, a diferença de entalpia da reação será igual à diferença entre as afinidades eletrônicas dos radicais alcóxido. Desta maneira, tende a se formar sempre o íon de maior afinidade eletrônica, ou, em outras palavras, o íon mais estável. A tendência observada neste estu-

do foi idêntica aos resultados de Brauman e Blair para as reações de transferência de prótons; os argumentos de estabilização da carga negativa dos íons por grupos alquila mais polarizáveis²¹⁵ podem também ser aplicados a este caso.

A comparação entre as cinéticas das duas reações mostrou qualitativamente que o tamanho relativo dos grupos alquila pertencentes ao íon alcóxido reagente e ao éster influe na distribuição dos produtos. Assim, notou-se que as duas reações têm velocidades aproximadamente iguais para o sistema nitrito de metila-formiato de isopropila; se $R=R'$, a reação de descarbonilação é grandemente favorecida, uma vez que a diferença entre as afinidades eletrônicas do alcóxido reagente e o grupo alcóxido pertencente ao éster (um deles deuterado) é desprezível, sendo a reação praticamente termoneutra. No caso oposto temos o sistema nitrito de metila-formiato de fenila, onde a diferença entre as afinidades eletrônicas é muito grande: apenas a reação de deslocamento nucleófilo foi observada. Isto, evidentemente, não significa que a reação de descarbonilação não possa ocorrer mas que o deslocamento nucleófilo é muito rápido e apenas ele tem oportunidade de aparecer na escala de tempo da técnica de RCI.

A determinação quantitativa das constantes de velocidade relativas para estes sistemas foi feita posteriormente. Estes estudos estão, no entanto, um tanto dissociados dos objetivos visados nesta parte do trabalho e serão discutidos no capítulo 5, sob o ítem "Estudos Cinéticos".

Um problema de importância fundamental levado em conta no estudo destes sistemas foi o conteúdo energético dos íons alcóxido reagentes. É importante saber se os íons responsáveis

por estas reações são aqueles em estado fundamental ou se apenas íons excitados a produzem. De maneira geral, os íons formados por captura dissociativa de elétrons térmicos não são excitados internamente;²⁰³ para o caso da formação de íons alcóxido calculou-se a energia desprendida na reação:

O uso da fórmula anteriormente apresentada a propósito dos processos de captura dissociativa permitiu se estimar como máximo para a energia translacional dos íons metóxido um valor de 0,16 eV. Além deste cálculo, tentou-se obter uma evidência experimental que justificasse a afirmação de que realmente se trabalha com íons no estado fundamental: tentou-se observar uma reação entre íons etóxido, obtidos de nitrito de etila, com metanol, em condições normais de operação do espectrômetro. Apesar de a reação

ser endotérmica,⁵³ ela poderia ocorrer se tivéssemos íons etóxido excitados internamente ou com energia cinética suficiente, sendo que reações deste tipo já foram observadas. No presente caso, não foi observada a formação de íons metóxido, fato este que permitiu a afirmação de que os íons utilizados no presente trabalho são íons não-excitados, na medida em que nada foi observado que desautorize esta afirmação.

4.3.3 - Reatividade dos produtos de descarbonilação com álcoois alifáticos simples

Os estudos de reatividades dos íons formados pela rea

ção de descarbonilação foram iniciados quando se instalou uma segunda entrada para amostras no espectrômetro. De maneira geral, por uma das entradas se introduziu uma mistura de nitrato de alquila e formiato de alquila com pressões parciais de aproximadamente 1:2 e pela segunda entrada introduziu-se o álcool, que doravante será designado R"OH. As condições de energia eletrônica e corrente de emissão foram mantidas constantes, em relação aos estudos feitos anteriormente.

O objetivo visado ao se estudar a reatividade destes íons foi obter informações sobre sua natureza, com base no comportamento químico. Observou-se que em casos específicos os íons formados pela reação de descarbonilação reagem com álcoois para dar novos produtos a massas altas. A figura 8 mostra o espectro de uma mistura de formiato de metila, nitrato de isopropila e etanol. Comparando-se este espectro com aquele apresentado na figura 6 (apenas nitrato de isopropila e formiato de metila) pode-se notar um novo produto a m/e 105, que estudos de ressonância dupla e variação de intensidade em função da pressão total mostraram ser produto de reação do íon m/e 91.

Estudos sistemáticos destas reações mostraram que elas ocorrem apenas quando o grupo alquila pertencente ao álcool é maior que um ou ambos os grupos alquila pertencentes ao íon alcóxido reagente ou ao éster. Uma observação cuidadosa das massas de reagentes e produtos destas reações permitiu a conclusão que o processo se constitui em uma reação de substituição de uma parte do íon formado pela reação de descarbonilação, constituída por um álcool, por outro álcool mais ácido em fase gasosa.

Apenas por considerações de massa, verificou-se que os íons formados pela reação de descarbonilação correspondem

FIGURA 8 : Espectro de uma mistura de nitrato de isopropila, for-
miato de metila e etanol. $P = 4,0 \times 10^{-5}$ Torr; fre-
quência do oscilador marginal: 153,5 kHz; modulação:
campo magnético; varredura: 10 kG; energia eletrôni-
ca: 20 eV.

formalmente a íons alcóxido associados a uma molécula de álcool. A ocorrência das substituições por álcoois mais ácidos foi uma evidência muito forte que apoiou a hipótese de que tais íons sejam realmente íons solvatados. Escreveu-se a reação de substituição geral da seguinte maneira:

para o caso em que $R > R'' > R'$. Para o caso em que $R' > R'' > R$, duas reações podem ocorrer: substituição de ROH no íon solvatado ou formação (observada) de $R''O^-$ por transferência de próton e posterior reação com o éster. A técnica de ressonância dupla mostrou que a reação de substituição também ocorre, evidenciando que o alcóxido expulso do íon pode ser qualquer uma de suas "metades", não importando se ela provém do íon alcóxido reagente ou do éster.

Para o caso em que $R'' > R$ e R' , um aumento na pressão parcial do álcool mostrou que pode ocorrer ainda uma segunda substituição, resultando na formação de íons $R''O(R''OH)^-$. A técnica de ressonância dupla mostrou que a formação destes íons se dá pelas reações seguintes:

A ocorrência desta segunda substituição confirmou uma vez mais o comportamento dos produtos de descarboxilação como íons solvatados e a unidirecionalidade destas reações de substituição, sendo sempre deslocado do íon um álcool de grupo alquila menor e portanto menos ácido em fase gasosa.^{53,72}

A reatividade dos íons solvatados em relação aos álcoois alifáticos simples pôde então ser generalizada em função dos tamanhos relativos dos três grupos alquila envolvidos da ma

neira seguinte:

1) $R'' < R$ e R'

Para este caso, nenhuma reação foi observada, aparecendo apenas o produto da reação de descarbonilação, $RO(R'OH)^-$.

2) $R' < R'' < R$

Para este caso observou-se a substituição de $R'OH$ por $R''OH$ no íon. As reações observadas dentro desta categoria foram:

3) $R > R' = R''$

Para este caso, observou-se a substituição termoneutra de $R'OH$ por $R''OH$:

4) $R' > R'' > R$

Para este caso, observou-se a substituição de ROH por $R''OH$ no íon; paralelamente ocorreu uma reação de transferência de próton entre RO^- e $R''OH$, formando-se $R''O^-$, que reage com o éster para produzir também o íon $R''O(R'OH)^-$. Somente com o auxílio da técnica de ressonância dupla pode-se verificar a ocorrência da reação de substituição. O sistema estudado para este caso foi o seguinte:

5) $R'' > R$ e R'

Neste caso, observou-se a formação de íons $R''O^-$, formados por transferência de prótons, e os íons $RO(R''OH)^-$ e $R'O(R''OH)^-$, ocorrendo ainda uma segunda etapa de substituição para dar o íon $R''O(R''OH)^-$. As reações de substituição observadas dentro desta categoria foram:

A especificidade observada nas reações de substituição para a expulsão de uma ou ambas as "metades" de alcóxido dos íons produto da reação de descarbonilação permitiu o estabelecimento de uma ordem de estabilidade dos íons solvatados e uma ordem de capacidade de solvatação para os álcoois alifáticos simples. Com base nos comportamentos observados nas substituições, confirmados por experimentos de ressonância dupla, chegou-se à seguinte ordem de capacidade de solvatação:

A ordem observada segue a acidez dos álcoois em fase gasosa,⁵³ estando de acôrdo com as observações de Kebarle^{191,194} de aumento das energias de solvatação de íons negativos com o aumento da acidez do solvente. Esta ordem de capacidade de solvatação pode ser explicada pelos mesmos argumentos de polarizabilidade usados por Brauman e Blair para explicar a ordem de acidez dos álcoois em fase gasosa: grupos alquila maiores são mais polarizáveis, ocasionando maior dispersão da carga negativa por todo o íon, desta maneira estabilizando-o em relação aos que possuem grupos alquila menores.

A energia de ligação dos íons solvatados observados neste trabalho provavelmente está ao redor do valor de 24 kcal. mol⁻¹ determinado por Kebarle¹⁷⁷ para o íon OH(H₂O)⁻. Esta energia, no entanto, pode ser bem maior se a energia de dissociação verdadeira de OH(H₂O)⁻ for próxima às 36 kcal.mol⁻¹ determinadas por Friedman e colaboradores.²⁰¹

É fato sabido que em condições adequadas as reações de substituição de solvente chegam ao equilíbrio. Foram feitas tentativas para se medir intensidades iônicas de equilíbrio para a reação:

Para este fim, por uma das entradas do espectrômetro introduziu-se uma mistura de nitrito de metila e formiato de metila e pela outra uma mistura de metanol e etanol de proporções bem conhecidas. A pressão desta segunda mistura foi gradativamente aumentada e as intensidades dos íons medidas, esperando - se chegar a uma relação constante entre as intensidades dos íons de m/e 63, 77 e 91, o que indicaria o estabelecimento de condi-

ções de equilíbrio no sistema. Tal condição não logrou ser alcançada, pois a pressões da ordem de 3×10^{-4} Torr os sinais de sapareceram completamente, fato este devido a efeitos de carga espacial, já discutidos anteriormente. O estabelecimento de condições de equilíbrio para os tempos de residência curtos do método deve ser possível apenas para pressões mais elevadas, sendo que, a pressões da ordem de 10^{-5} Torr, este sistema entra em equilíbrio apenas após 50 ms de reação, como foi estabelecido por McIver e colaboradores.²¹⁶

É de fundamental importância destacar o papel que representa a expulsão do fragmento neutro CO na reação de descarbonilação, que dá origem aos íons solvatados: nas condições de pressão reinantes na cela de RCI a probabilidade de ocorrência de reações de terceira ordem é muito pequena. Uma reação de associação direta necessita de colisões trimoleculares, agindo o terceiro corpo de colisão como um dreno para a energia despreendida na reação. No presente caso, o fator de estabilização do íon solvatado formado é a expulsão de CO, que pode levar consigo sob a forma de energia translacional ou interna a exotermicidade da reação de descarbonilação, estabilizando desta maneira o íon solvatado produzido. Recentemente, a pressões altas (da ordem de 10^{-3} Torr) conseguiu-se observar uma reação de associação direta entre íons alcóxido e álcoois, usando-se um método de produção pulsada de íons seguida de destruição, com o que se diminuíram os efeitos de excessiva densidade espacial de cargas dentro da cela, tornando possível a observação de sinais de corrente iônica total, utilizando-se ejeção ciclotrônica dos íons. Por este método foram observados íons alcóxido solvatados por duas e três moléculas de álcool.²¹⁷

4.3.4 - Estrutura dos íons solvatados

No ítem anterior foi discutida a reatividade dos íons produto das reações de descarbonilação com relação aos álcoois alifáticos simples e a evidência conseguida de que tais íons na realidade são íons alcóxido solvatados por uma molécula neutra de álcool. O estudo da reatividade destes íons com os álcoois a lifáticos deu ainda evidências sobre sua estrutura.

A primeira evidência a respeito da estrutura destes i ons foi conseguida quando se observou que íons que possuem mesmos grupos alquila reagem identicamente. Como exemplo, os íons formados pela reação de íons metóxido com formiato de isopropila ou a partir de íons isopropóxido com formiato de metila apresentaram idêntico comportamento ao reagirem com etanol: ambos produziram única e exclusivamente um íon de m/e 105, pelas reações seguintes:

Idêntico comportamento foi observado para outros pares de R e R', concluindo-se então que a reatividade destas espécies não depende da origem dos grupos alcóxido que as constituem, isto é, se os grupos substituídos se originam do íon alcóxido reagente ou do éster. Estes resultados sugeriram ainda que após formado o íon solvatado, ambas as metades de alcóxido têm posição química equivalente, o que permitiu explicar o fato de sempre ser substituído o alcóxido com grupo alquila menor, sem importar a sua origem.

Outra evidência estrutural pôde ser tirada do experimento onde o íon $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CD}_3\text{OH})^-$ (m/e 94), formado pela reação

de íons isopropóxido com formiato de metila-d₃ reage com etanol exclusivamente por meio da reação:

O fato de não se observar deutério no produto terciário indicou que não ocorrem trocas entre hidrogênios e deutérios, tanto na reação de descarbonilação como na de substituição de uma das metades do íon solvatado por outro álcool. Desta maneira pôde-se ainda concluir que os grupos alcóxido permanecem com sua identidade inalterada no decurso das duas reações. O termo "troca" anteriormente empregado foi a tradução menos inexacta achada para a palavra inglesa "scrambling", que designa o fenômeno de aleatorização isotópica ao se formar mais de um produto, isto é, a distribuição estatística de hidrogênios e deutérios entre os diversos produtos.

No caso específico em que R e R' são quimicamente iguais, sendo um deles perdeuterado para se poder distingui-los pelas massas, os íons solvatados formados pela reação de descarbonilação reagem com um álcool apropriado para dar quantidades equivalentes de $\text{RO}(\text{R}''\text{OH})^-$ e $\text{R}'\text{O}(\text{R}''\text{OH})^-$ na primeira etapa de substituição. Este comportamento foi encontrado nos seguintes sistemas:

Apesar de ter sido observado um pequeno efeito isotópico nas duas primeiras reações que favorece a expulsão de álcool deuterado por um fator de aproximadamente 1,3, este efeito é suficientemente pequeno para se poder afirmar que nestes casos específicos ambas as metades de alcóxido estão em posições quimicamente iguais dentro do íon solvatado. Isto foi confirmado ainda pelo fato de tal efeito isotópico não ter sido observado na terceira reação, onde não existem deutérios em posição alfa ao oxigênio carregado negativamente.

Mais uma evidência para a estrutura dos íons solvatados foi obtida do experimento onde o íon $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3\text{OH})$, formado pela reação de íons isopropóxido com formiato de metila, reagiu com tetradeuterometanol. Ao lado do deslocamento termoneutro de metanol do íon, observou-se um íon intenso a m/e 92, que corresponde à troca de um hidrogênio por deutério no íon acima mencionado. Este resultado evidencia que os íons solvatados têm um hidrogênio lábil. O mesmo comportamento foi observado na reação entre o íon $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CD}_3\text{OH})^-$ e $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$, bem como na reação do mesmo íon com $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$. Concluiu-se dos dados obtidos que os íons solvatados têm um hidrogênio ácido e que pode ser substituído pelo hidrogênio ácido de um álcool (ou melhor, deutério).

Desta série de experiências várias conclusões podem ser inferidas: ambos os grupos alcóxido ocupam posições quimicamente equivalentes dentro do íon solvatado; os grupos alcóxido não se alteram, quer no processo de formação do íon, quer no de substituição por outro alcóxido; um hidrogênio do íon solvatado é ácido e pode ser trocado por deutério. De todos estes fatos conseguiu-se induzir uma estrutura para os íons solvatados formados pela reação de descarboxilação: estes íons devem se cons-

tituir de dois grupos alcóxido ligados por uma ponte de hidrogênio:

Apesar de não haver uma prova direta para esta estrutura, ela é a única que consegue explicar a reatividade observada para estes íons.

4.3.5 - Reatividade geral dos íons alcóxido solvatados

A reatividade dos íons solvatados formados pela reação de descarbonilação de formiatos de alquila por íons alcóxido foi estudada ainda em relação a outros compostos hidroxílicos e substâncias que não os álcoois.

O íon $(\text{CH}_3\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OCH}_3)^-$, reagindo com propano 1,3-di-ol (propilenoglicol) forneceu como único produto um íon a m/e 75, não tendo sido observado qualquer outro produto. A formação deste íon foi explicada por uma reação de transferência de próton do propilenoglicol para o íon alcóxido primário e para o íon solvatado em um processo competitivo. O íon formado é muito estável possivelmente devido à formação de uma ponte de hidrogênio intramolecular:

A reação do íon $(\text{CH}_3\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OCH}_3)^-$ com fenol também foi estudada e apresentou produtos até certo ponto inesperados, observando-se apenas os íons $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (m/e 93) e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OC}_6\text{H}_5)^-$ (m/e 187), não tendo sido observado qualquer íon mono-

substituído. Um resultado ainda mais inesperado ocorreu ao se estudar o sistema nitrito de metila e fenol, onde ainda se observou a formação dos mesmos produtos. Estudos de ressonância dupla mostraram que o íon fenóxido é o precursor do íon m/e 187 sendo por sua vez formado pelos íons metóxido solvatados e metóxido "nus" em um processo competitivo:

O surpreendente neste tipo de reação é o fato de se ter observado uma reação de associação direta entre íon e solvente, nas condições de baixa pressão reinantes no espectrômetro de RCI. Como já foi mencionado anteriormente, estudos recentes²¹⁷ mostraram que reações de associação direta podem ocorrer a pressões da ordem de 10^{-3} Torr; no entanto, no presente estudo a pressão de trabalho foi de aproximadamente 1×10^{-5} Torr, o que mostra que a probabilidade de ocorrência de reações termoleculares é baixa. Desta maneira, pode-se afirmar que não existe um terceiro corpo de colisão para estabilizar o produto formado. A estabilização anômala observada neste caso foi interpretada em termos do grande número de graus de liberdade internos do produto formado, os quais poderiam eventualmente absorver a exotermicidade da reação de associação.

Os íons $(\text{CH}_3\text{O}\dots\text{H}\dots\text{OCH}_3)^-$ reagem com trifluoreto de boro (deficiente em elétrons), tendo sido observados os íons $\text{CH}_3\text{OBF}_3^-$ (m/e 99 e 98, este último com ^{10}B). Os íons $(\text{CH}_3\text{O}\dots\text{H}\dots\text{OC}_2\text{H}_5)^-$ reagem também com trifluoreto de boro, sendo que foram observados os produtos a m/e 98, 99, 112 e 113, correspondendo aos íons $\text{CH}_3\text{OBF}_3^-$ e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OBF}_3^-$, tendo ambos intensidades equivalentes

tes. Estes resultados mostraram que os íons alcóxido solvatados reagem com trifluoreto de boro sem qualquer especificidade. Nestes sistemas, no entanto, foi observado que o principal canal de reação era a formação de HBF_3^- , em processo competitivo entre os íons alcóxido "nus" e os solvatados. Este íon reage posteriormente com BF_3 , conduzindo à formação de BF_4^- , que em todos os sistemas estudados foi o íon mais intenso observado no espectro. A formação de HBF_3^- e BF_4^- foi observada também em misturas com apenas nitrito de metila e trifluoreto de boro, porém neste caso não foram observados íons associados, mostrando mais uma vez que estes só se formam por reação dos íons solvatados.

Os íons solvatados foram observados ser quimicamente inertes em relação a aminas alifáticas simples, água e N,N-dimetilformamida. Foram observadas reações com cloretos de alquila e cloreto de hidrogênio, produzindo unicamente Cl^- (m/e 35 e 37) em processo competitivo com os íons alcóxido "nus",¹⁶⁸ o mesmo ocorrendo na reação com etilmercaptana (etanotiol), onde se observou apenas a formação do produto $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ (m/e 61 e 63, o último íon contendo ^{34}S).

Com relação à estabilidade dos íons alcóxido solvatados quanto à decomposição induzida por colisão, foi feito um experimento onde o íon $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OCD}_3)^-$, formado pela reação de íons etóxido com formiato de metila deuterado foi acelerado a energias acima da térmica pelo oscilador de ressonância dupla, enquanto se observava a região de massa 34 (CD_3O^-). Se tal íon se decompusesse por colisão, seria possível que houvesse produção deste íon, o que não foi observado.

5. REAÇÕES ENTRE OUTROS ÍONS NEGATIVOS E COMPOSTOS FORMÍLICOS

A razão pela qual se separou esta parte dos estudos realizados daquela correspondente aos íons alcóxido está principalmente nos objetivos com que ambos foram feitos: enquanto no caso dos íons alcóxido se procurou essencialmente estudar reatividades de íons solvatados e sua relação com a estrutura destes íons, nesta parte do trabalho o objetivo visado foi o estabelecimento de um mecanismo para as reações de íons negativos com formiatos de alquila, ácido fórmico e formamidas.

Em todos os sistemas estudados foram observadas reações paralelas; o estudo cinético da distribuição dos produtos foi uma importante arma para se chegar à proposição de um mecanismo geral para estas reações. Os resultados obtidos foram comunicados na XXV Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência e submetidos sob forma definitiva a julgamento para publicação no Journal of the American Chemical Society.

5.1 - Instrumentação e Modificações

O espectrômetro usado nesta parte do trabalho foi o mesmo aparelho já descrito no capítulo 2. Algumas modificações foram introduzidas e serão descritas a seguir.

O aparelho original trabalhava com um filamento de rê

nio muito fino e de curta duração como fonte de elétrons para a ionização da amostra. A fonte de aquecimento deste filamento era a corrente elétrica fornecida por uma fonte, corrente esta bastante limitada e bastante difícil de ser controlada, fatos estes que não permitiam o uso de correntes de emissão altas e nem se conhecer exatamente o valor da mesma, já pela pouca sensibilidade do sistema de controle, já por problemas de leitura, pois a corrente de emissão era lida em um microamperímetro grosso que é o equipamento normal de fábrica do espectrômetro.

Para contornar estes problemas instalou-se uma fonte externa de corrente para o filamento, HP mod. 6281 A, fonte esta altamente estabilizada e possuindo um controle muito fino de ajuste de corrente, por um potenciômetro de dez voltas (helipot) e ainda tendo capacidade para fornecer correntes maiores. Isto permitiu o uso de um filamento de rênio tipo chato ("ribbon"), de grande durabilidade e capaz de suportar correntes mais altas que o outro filamento, de modo que se pode trabalhar sem problemas a correntes de emissão elevadas (da ordem de 2 microampères ou mais), o que permitiu a observação de íons negativos de pequenas seções de choque de produção, como por exemplo NH_2^- .

A leitura da corrente de emissão foi melhorada pelo uso de um picoamperímetro RCA mod. WV 511 A, que permite leituras precisas de correntes de até centésimos de microampère. Este picoamperímetro tem uma saída de corrente contínua (1 V) proporcional à corrente de emissão lida. Devido ao fato de a fonte HP mod. 6281 A poder ser programada linearmente por uma voltagem aplicada a dois de seus terminais (máximo de 1,2 V) foi possível a construção de um sistema de realimentação ("feed-back") muito simples para manter constante a corrente de emissão com o

uso da fonte externa. O sistema consistiu em se ligar a saída de 1 V do picoamperímetro em oposição a uma pilha de mercúrio, (1,3 V) controlando-se a corrente de emissão por meio de um potenciômetro ligado em série com a pilha e o terminal de programação da fonte. O esquema é apresentado na figura 9.

Este circuito foi testado e mostrou uma boa estabilidade da corrente de saída da fonte em função da tensão aplicada aos terminais.

A estabilidade da corrente de emissão usando-se a fonte externa, sem o uso do circuito realimentador, foi testada variando-se o campo magnético, que colima o feixe de elétrons. Verificou-se que a corrente de emissão não varia acima de 1 kG, razão pela qual a fonte externa da corrente de filamento tem sido usada sem o circuito realimentador (nunca se trabalhou em campos abaixo de 1 kG).

Um problema de extrema seriedade ao se fazer medidas cinéticas é a medida da pressão de gás no sistema. O aparelho original possuía como único indicador de pressão um amperímetro que mede a corrente que passa pela bomba iônica. Esta leitura, no entanto, não merece confiança, pois a corrente que passa pela bomba iônica depende da natureza do gás que está sendo bombeado e não varia linearmente em função da pressão do gás. Recentemente foi instalado um sistema auxiliar de medida de pressão, composto por uma válvula de ionização tipo Bayard - Alpert, marca Veeco, mod. RG 75 K, cuja resposta é linear com a pressão mas que ainda depende da natureza do gás. Por este motivo, a válvula em si deve ser calibrada para cada gás, contra um medidor cujas leituras sejam absolutas, isto é, independentem da natureza do gás cuja pressão se está medindo. Para este fim,

FIGURA 9 : Esquema de realimentação para contrôlle da corrente de emissão usando-se a fonte HP para alimentar o filamento.

instalou-se um manômetro de capacitância, MKS Baratron. O princípio de funcionamento deste aparelho baseia-se na flexão de uma membrana que é uma das placas de dois capacitores. De um dos lados da membrana é mantido um vácuo da ordem de 10^{-9} Torr, usado como referência, vácuo este produzido por uma bomba iônica auxiliar. O outro lado da membrana é ligado ao sistema cuja pressão se deseja medir.

Ambos os capacitores fazem parte de uma ponte AC, de maneira que, se a pressão é igual em ambos os lados da membrana ambos possuem a mesma capacidade, pois a membrana não é flexionada. Se as pressões forem diferentes, a membrana flexiona, mudando as capacidades dos dois condensadores, desbalanceando a ponte, com o que se obtém uma leitura no medidor.

O modo de se fazer as calibrações da válvula Bayard - Alpert contra o Baratron será descrito posteriormente sob o título "Experiências de controle".

O nível e a frequência de oscilação do oscilador marginal, bem como o do oscilador de ressonância dupla, foram medidos com um voltímetro de corrente alternada HP mod. 400 F e com um contador digital de frequência HP mod. 5216 A. As voltagens de arraste e aprisionamento foram medidas com um multímetro comum (Sanwa), exceto para experiências cinéticas, quando foi usado um voltímetro eletrônico de corrente contínua HP mod. 412 A, de alta impedância de entrada e portanto mais exato que o outro.

Os experimentos com ejeção de elétrons por excitação de seu movimento harmônico foram feitos com o auxílio de um oscilador de radiofrequência HP mod. 651 B. Frequências típicas de ejeção de elétrons usadas foram de 6 a 7 MHz, com amplitudes da ordem de 50 mV (RMS).

O detector de fase-amplificador original do espectrômetro tem poucos recursos, principalmente em termos de sensibilidade, razão pela qual se usou um detector de fase-amplificador auxiliar, PAR mod. 121. Notou-se que este instrumento é excepcionalmente bom para a observação de sinais de ressonância dupla, onde se usam pequenas amplitudes de modulação de sinal, mas não tem boa sensibilidade para os sinais de ressonância simples (espectros de massa comuns), com modulação de campo magnético. A razão para isto está no fato de o amplificador de potência que envia a corrente às bobinas de Helmholtz que modulam o campo magnético produzido pelo eletroímã receber um sinal de excitação de 1,95 V (RMS) para poder trabalhar com potência total (20 G de modulação). O amplificador PAR tem uma saída de apenas 0,285 V (RMS), insuficiente para excitar o amplificador de potência de modo a se conseguir a saída total.

Este problema foi solucionado pela construção de um pré-amplificador. O circuito foi copiado de um pré-amplificador existente no aparelho, adaptando-se apenas o mesmo ao uso de componentes eletrônicos nacionais. Este pré-amplificador, devido ao fato de possuir ganho variável, abriu ainda a possibilidade de se usar modulações de campo magnético maiores que 20 G, com resultados satisfatórios na prática.

A presença de impurezas adsorvidas nas paredes das entradas do espectrômetro passou a ser um problema sério após os primeiros seis meses de uso do aparelho, pois a bomba mecânica de vácuo após este período de uso não produzia um vácuo melhor que 10^{-2} Torr. Por este motivo foi instalada uma bomba de difusão a óleo que mantém a pressão do sistema de vácuo primário do aparelho ao redor de 1×10^{-5} Torr. Recentemente a cela e as en

tradas externas para amostras foram submetidas a banho ultrassônico com tricloroetileno, tendo-se observado sensível melhora quanto ao problema de contaminações.

5.2 - Reagentes

Os reagentes empregados nesta parte do trabalho foram de pureza analítica. Os reagentes de pureza inferior e os preparados foram purificados por meio de lavagens, secagens e destilações. Foram utilizados: dimetilformamida e hexafluoroacetona, Aldrich; fluoreto de sulfurila, acetileno, metilacetileno, amoníaco, fosgênio, fluoreto de carbonila, metilamina, dimetilamina e sulfeto de hidrogênio, Matheson; 1,1-difluoroetileno, Penninsular Chemresearch; formamida e água pesada, Merck e ácido fórmico, Baker.

A fosfina foi preparada pelo aquecimento a seco de ácido fosforoso (Baker),²¹⁸ seguido de três destilações do produto em linha de vácuo. O diborano foi preparado pelo método descrito por Finholt e colaboradores,²¹⁹ usando-se borohidreto de sódio (Merck) e eterato de trifluoreto de boro (Matheson, Coleman & Bell), purificando-se o produto por três destilações em linha de vácuo. A pureza das substâncias foi ainda testada pelos espectros de massa de íons positivos a baixa pressão (da ordem de 10^{-7} Torr).

A preparação das amostras obedeceu os cuidados já mencionados no capítulo anterior.

5.3 - Obtenção de Íons Negativos

Os íons OH^- e OD^- foram obtidos a partir de água comum (destilada) e água pesada. Os processos que ocorrem sob a ação do feixe eletrônico são os seguintes:^{220,221}

O método mais eficiente (isto é, o que fornece maior intensidade de íons OH^-) é aquele a partir de H^- , a aproximadamente 6,5 eV. A produção direta de OH^- a partir de água tem uma seção de choque fenomenológica muito pequena.²²¹ A curva de aparecimento de OH^- é mostrada na figura 3.

A obtenção de íons F^- foi tentada inicialmente a partir de trifluoreto de boro,^{222,223} hexafluoroacetona,²²⁴ tetrafluoreto de carbono e 1,1-difluoroetileno,²²⁵ sem se conseguir observar íons, provavelmente devido às pequenas seções de choque de produção e às pequenas correntes de emissão usadas na espectroscopia de RCI. Conseguiu-se obter íons fluoreto, juntamente com cloreto, de fluoreto de carbonila, mas a fonte melhor e mais "limpa" de fluoreto encontrada foi o fluoreto de sulfurila a energias eletrônicas de aproximadamente 3,5 eV.³⁰

Os íons-radicais óxido (O^-) foram produzidos por impacto de elétrons em óxido nitroso a aproximadamente 2,5 eV:²²⁶⁻²²⁹

A obtenção de NH_2^- foi feita a partir de amoníaco a a-

proximadamente 5,5 eV:^{70,230,231}

Os íons HS^- foram obtidos a partir de H_2S , a 6 eV:⁸¹

A obtenção de PH_2^- foi feita a partir de fosfina, a energia eletrônica de aproximadamente 3 eV:²³²

Obteve-se Cl^- de fosgênio a 20 eV:

Obteve-se GeH_3^- a partir de GeH_4 a aproximadamente 8 eV:

Obteve-se BH_4^- de diborano a aproximadamente 8 eV. Este íon provavelmente se forma como produto de reações íon-molécula.⁶³

Os íons $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ e $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{S}^-$ foram obtidos a partir de dissulfeto de etila e dissulfeto de n-propila, respectivamente, a aproximadamente 20 eV.

Os íons C_2H^- e CH_3C_2^- foram obtidos através de uma reação íon-molécula rápida de transferência de prótons entre acetileno ou metilacetileno e íons metóxido:²³³

Nos casos específicos dos íons F^- , OH^- , HS^- , PH_2^- , O^- , NH_2^- e GeH_3^- a escolha da energia eletrônica empregada é de grande importância, pois estes íons são formados pelo processo de captura eletrônica dissociativa, que ocorre apenas para valores bem definidos de energia. Todos os espectros de aparição destes íons são semelhantes ao de OH^- , apresentado na figura 3.

5.4 - Experiências de Contrôlê

Ao se fazer estudos quantitativos, várias experiências de contrôlê foram realizadas em paralelo, com o fim de minimizar e, se possível, eliminar erros sistemáticos. Em primeiro lugar, fez-se um estudo para verificar a dependência dos valores de constantes de velocidade calculadas pela equação de Buttrill (discutida adiante) com relação às voltagens de arraste usadas na cela. Verificou-se que só se obtém reprodutibilidade nos valores calculados das constantes de velocidade para voltagens de arraste superiores a 0,70 V para a região fonte e 0,35 V para a analisadora.

Os efeitos de carga espacial foram verificados efetuando-se medidas de constantes de velocidade no sistema F^- com formiato de metila, com e sem ejeção de elétrons. A ejeção foi efetuada aplicando-se às placas de aprisionamento uma radiofrequência de aproximadamente 6,5 MHz de frequência e 50 mV de amplitude (RMS) para excitar o movimento harmônico dos elétrons, conforme já foi anteriormente discutido. Nenhuma diferença apreciável nos valores calculados foi verificada, parecendo que os erros devidos a problemas de carga espacial, nas condições em que tais experimentos foram feitos, são menores que os erros experimentais normais do método.

Para garantir condições que assegurem a perfeita validade da equação de Buttrill, usada para o cálculo de constantes de velocidade, mantiveram-se baixas pressões de trabalho, pequena porcentagem de conversão de reagentes em produtos (isto é, pequenas pressões parciais do reagente neutro) e correntes de emissão baixas, menores que 0,5 microampères.

O problema mais sério, no que tange à determinação de constantes de velocidade absolutas, é a medida de pressão do gás no interior da cela. Este problema foi contornado, conforme mencionado no primeiro ítem deste capítulo, pela instalação de uma válvula de ionização tipo Bayard-Alpert, que foi calibrada para cada gás utilizado como reagente neutro contra o manômetro de capacitância, cuja leitura independe da natureza do gás. Registrou-se sempre graficamente a resposta do medidor de ionização; a seguir, a saída deste medidor foi ligada ao canal X do registrador do espectrômetro, sendo a saída DC do MKS Baratron ligada ao eixo Y. Abrindo-se a válvula da entrada da substância, obteve-se diretamente uma curva de calibração da válvula para aquela substância. A leitura de pressão da cela, registrada graficamente, foi transportada para as abscissas do gráfico obtido com o auxílio de material de desenho de precisão, lendo-se nas ordenadas (escala calibrada) a pressão já corrigida. Uma curva de calibração deste tipo é apresentada na figura 10.

Com este procedimento conseguiu-se ler pressões com uma precisão de 1%, valor certamente melhor que os outros erros experimentais cometidos, inerentes ao método.

Com referência às determinações de constantes de velocidades relativas nos casos em que ocorrem reações paralelas, observou-se que as intensidades dos íons medidas nos espectros não variam relativamente em função da pressão, voltagens de arraste e aprisionamento e corrente de emissão.

FIGURA 10 : Curva de calibração da válvula de ionização contra
o manômetro de capacitância para fornecimento de metila.

5.5 - Resultados e Discussão

5.5.1 - Reações entre íons hidróxido e formiatos de alquila e entre íons alcóxido e ácido fórmico

Os espectros de massa de íons negativos de água mostraram apenas um pico a m/e 17, correspondente ao íon OH^- . Identicamente, para água pesada observou-se um pico a m/e 18, correspondente ao íon OD^- . Em ambos os casos foi ainda observado um pico muito intenso em m/e 26, correspondente ao íon CN^- , íon este sempre presente ao se trabalhar com água ou amoníaco. Tal íon parece ter origem na pirólise de substâncias no filamento, bem como pode ser proveniente dos depósitos sempre existentes no bloco que suporta o filamento. Isto parece ser apoiado pelo fato que, após banhos ultra-sônicos, a intensidade deste íon cai bastante. No entanto, a presença deste íon não interferiu nos estudos a seguir descritos, pois a técnica de ressonância dupla mostrou ser ele completamente não-reativo.

5.5.1.1 - Sistemas água - formiatos de alquila

O espectro de massa de íons negativos de misturas de água e formiatos de alquila apresentou picos correspondentes a íons formados por reação de descarbonilação, reação esta já observada nos sistemas descritos no capítulo anterior. Neste caso o deslocamento nucleófilo de íons alcóxido foi observado em todos os sistemas, como seria de se esperar. Um terceiro íon produto apareceu em todos os sistemas em m/e 45, massa esta invariável com respeito a alterações nos grupos alquila do éster ou pelo uso de íons OD^- ou grupos alquila perdeuterados. Este pro-

duto foi, em vista de seu comportamento, identificado como sendo o íon formiato (HCOO^-), sendo as reações gerais destes sistemas equacionadas a seguir.

Na figura 11 é apresentado o espectro de íons negativos de uma mistura de água e formiato de metila, onde se pode notar a formação dos produtos a m/e 31, 45 e 49. A ocorrência das reações citadas foi confirmada pela técnica de ressonância dupla e pelas variações de intensidade dos picos em função da pressão total do sistema. A tabela IV mostra os resultados obtidos para estes sistemas, os quais, exceto pela formação de íons formiato, se comportam semelhantemente aos sistemas alcóxidos - formiatos de alquila, quando R é menor ou igual a R'. As reações observadas foram as seguintes:

FIGURA 11 Espectro de uma mistura de água e formiato de metila.
 1a. $P = 2,0 \times 10^{-5}$ Torr; frequência do oscilador
 marginal: 307,1 kHz; modulação: campo magnético, var
 redura: 10 kG; energia eletrônica: 6,5 eV.

TABELA IV

Intensidades dos íons observados nos sistemas
água - formiatos de alquila

Misturas	Pressão (Torr)	OH ⁻ (OD ⁻)	HCOO ⁻	OH(ROH) ⁻ (m/e)	RO ⁻ (m/e)	RO(ROH) ⁻ (m/e)
H ₂ O/HCOOCH ₃	2,0x10 ⁻⁵	100	36	50 (49)	15 (31)	9,6 (63)
H ₂ O/HCOOC ₂ D ₅	5,5x10 ⁻⁵	100	97	10 (68)	24 (50)	8,2 (101)
H ₂ O/HCOOn-C ₃ H ₇	7,8x10 ⁻⁵	100	50	8,1 (77)	20 (59)	8,0 (119)
H ₂ O/HCOOiso-C ₃ H ₇	8,0x10 ⁻⁵	100	67	9,8 (77)	25 (59)	11 (119)
H ₂ O/HCOOn-C ₄ H ₉	8,0x10 ⁻⁵	100	42	8,5 (91)	32 (73)	15 (147)
H ₂ O/HCOOiso-C ₄ H ₉	7,9x10 ⁻⁵	100	48	16 (91)	49 (73)	25 (147)
H ₂ O/HCOOsec-C ₄ H ₉	7,8x10 ⁻⁵	100	46	15 (91)	32 (73)	18 (147)
H ₂ O/HCOOtert-C ₄ H ₉	7,8x10 ⁻⁵	100	36	10 (91)	21 (73)	8,7 (147)
H ₂ O/HCOOCD ₃	1,2x10 ⁻⁵	100	111	15 (52)	9,8(34)	2,2 (69)
D ₂ O/HCOOCH ₃	2,0x10 ⁻⁵	100	455	128 (50)	39 (31)	16 (63)
				117 (51)

No sistema OD^- - formiato de metila, a presença do íon m/e 51, $\text{OD}(\text{CH}_3\text{OD})^-$ pode ser explicada pelo fato de se usar excesso de D_2O e o hidrogênio central do íon solvatado ser lábil, como já foi discutido anteriormente. Da mesma maneira que nos sistemas íons alcóxido-formiatos de alquila, um aumento na pressão parcial do éster provoca o aparecimento de íons produto da reação entre os íons alcóxido formados por deslocamento no nucleófilo e o próprio éster, íons estes que são $(\text{RO}...\text{H}...\text{OR})^-$.

O estudo da reatividade dos íons hidróxido solvatados é prejudicado pelo fato de os íons hidróxido reagirem com os ál

coois muito rapidamente para dar íons alcóxido, os quais, por sua vez, reagem com o éster segundo as vias já mencionadas anteriormente. Os íons hidróxido solvatados por álcoois mostraram ser quimicamente inertes com relação às aminas alifáticas simples, à N,N-dimetilformamida e ao amoníaco.

5.5.1.2 - Sistemas nitritos de alquila - ácido fórmico

Os espectros de massa de íons negativos deste tipo de sistemas apresentaram sem exceção um pico muito intenso a m/e 45, correspondente ao íon formiato. Este resultado foi interpretado em termos da rapidez com que se processam as reações de transferência de prótons, notadamente se a exotermicidade do processo é grande. Apesar deste inconveniente, em todos os casos pode ser observado um pico pequeno correspondente ao produto de uma reação de descarbonilação, conforme pode ser constatado pelo exame do espectro apresentado na figura 12. As reações observadas nestes sistemas foram:

A ocorrência destas reações foi confirmada pelo uso da técnica de ressonância dupla e estudos em função da pressão parcial de ácido fórmico. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela V. As diversas reações observadas foram:

No caso extremo em que se fez reagir ácido fórmico com íons hidróxido ou OD^- , o único produto observado foi o íon

FIGURA 12 : Espectro de uma mistura de nitrito de isopropila e

ácido fórmico. $P = 1,4 \times 10^{-5}$ Torr; frequência do

oscilador marginal: 153,5 kHz; modulação: campo mag

nético; varredura: 10 kG; energia eletrônica: 20 eV.

TABELA V

Intensidades dos íons observados nos sistemas
nitritos de alquila - ácido fórmico

Misturas	Pressão (Torr)	RO^- (m/e)	$HCOO^-$	$RO(H_2O)^-$ (m/e)
$CH_3ONO/HCOOH$	$6,0 \times 10^{-6}$	100 (31)	580	12 (49)
$iso-C_3H_7ONO/HCOOH$	$1,4 \times 10^{-5}$	100 (59)	62	5,5 (77)

formiato, o que foi explicado pela grande diferença entre as constantes de velocidade das reações de descarbonilação e transferência de prótons de HCOOH para OH^- . Esta grande diferença pode explicar a não-observação do outro produto dentro da escala de tempo da técnica de RCI, mas, é claro, não significa que a outra reação não possa ocorrer.

5.5.2 - Reações de íons amideto com formiatos de alquila e com N,N-dimetilformamida

Os espectros de íons negativos de misturas de amoníaco e formiato de metila apresentaram como principal produto o íon metóxido, formado por deslocamento nucleófilo. Um dos espectros registrados para este sistema é mostrado na figura 13. É importante frisar que a intensidade do produto de descarbonilação foi observada ser extremamente débil, somente tendo sido observado este produto em dias de condições de excepcional limpeza da cela e baixo ruído instrumental.

As reações que ocorrem neste sistema puderam ser descritas da maneira seguinte:

Aumentando-se a pressão parcial do éster, pode-se observar o produto de reação entre os íons metóxido deslocados e o próprio éster, que é o íon $(\text{CH}_3\text{O} \dots \text{H} \dots \text{OCH}_3)^-$. Os únicos sistemas estudados dentro desta categoria foram amoníaco-formiato de metila e amoníaco-formiato de metila deuterado. A razão para isto residiu no fato de a intensidade dos íons observados neste sistema (mesmo a dos íons primários) ser muito pequena, somente

FIGURA 13 : Espectro de uma mistura de amoníaco e formiato de metila. $P = 2,5 \times 10^{-5}$ Torr; frequência do oscilador marginal: 307,1 kHz; modulação: campo magnético; varredura: 10 kG; energia eletrônica: 5 eV.

se conseguindo observar sinais com o oscilador marginal funcionando na frequência de 314,1 kHz, o que limitou muito o intervalo de massa observável. Pelas mesmas razões não foi possível se fazer qualquer espécie de estudo cinético destas reações nem se estudar a reatividade dos íons solvatados formados.

Os espectros de íons negativos de misturas de amoníaco e N,N-dimetilformamida exibiram como produtos íons amideto solvatados por dimetilamina, formados por reação de descarboxilação, e íons dimetilamideto, formado através de um deslocamento nucleófilo. Um dos espectros registrados para este sistema é apresentado na figura 14.

Ao se aumentar a pressão de N,N-dimetilformamida apenas uma única vez foi observado um produto extremamente débil a m/e 89, que corresponderia ao produto de uma reação de descarboxilação entre os íons dimetilamideto formados pelo deslocamento nucleófilo com a N,N-dimetilformamida. Outras tentativas de se observar este produto terciário foram infrutíferas, de modo que se encarou com reservas a ocorrência desta reação. A maior dificuldade para estes estudos residiu no fato de a intensidade destes produtos estar no limite de detecção do aparelho, vindo a seguir o fato de se precisar usar o "plug-in" de 153,5 kHz para a observação do íon m/e 89, com o que se perdeu muita sensibilidade.

O sistema amoníaco-N,N-dimetilformamida foi o único estudado, tendo em vista as limitações de massa impostas pelo "plug-in" de 200G/u.m.a.; este mesmo estudo foi tentado com formamida, porém o único produto observado foi o íon HCONH^- (m/e 44) formado por reação de transferência de prótons:

FIGURA 14 Espectro de uma mistura de amoníaco e N,N-dimetil-formamida. $P = 1,2 \times 10^{-5}$ Torr; frequência de oscilador marginal: 307,1 kHz; modulação: campo magnético; varredura: 10 kG; energia eletrônica: 5 eV. A seta indica o local onde o ganho do amplificador foi aumentado de dez vezes.

É importante notar que a N,N-dimetilformamida apresentou produtos de descarboxilação e deslocamento nucleófilo detectáveis pelo fato de não possuir hidrogênios ácidos. Uma reação rápida de transferência de prótons por assim dizer mascara as outras reações, mais lentas, não se podendo observar portanto os picos correspondentes aos possíveis produtos. Esta limitação provém da escala de tempo em que o aparelho opera; em condições diferentes, talvez os produtos pudessem ser observados, pois nenhuma razão existe para que tais reações não sejam possíveis.

Outro fato observado foi a total não-reatividade da N,N-dimetilformamida com relação a íons alcóxido e hidróxido, evidenciando que este tipo de reação ocorre apenas com íons de afinidade eletrônica menor ou aproximadamente igual à dos substituintes ligados ao grupo formila. Esta observação coincidiu com resultados obtidos em solução para as reações de descarboxilação de formatos de alquila e formamidas com bases fortes.²¹²

5.5.3 - Reações de íons fluoreto com formatos de alquila

Os espectros de massa de íons negativos de misturas contendo fluoreto de sulfúrica e formatos de alquila exibiram picos correspondentes a dois íons produto: um a m/e 45 (íon formiato) e outro produto correspondente à reação de descarboxilação já discutida. As reações gerais nestes sistemas foram assim escritas:

O espectro de íons negativos de fluoreto de sulfúrica e formiato de etila é mostrado na figura 15. Observou-se ainda

FIGURA 15 : Espectro de uma mistura de fluoreto de sulfúria e formiato de etila. $P = 3,0 \times 10^{-5}$ Torr; frequência do oscilador marginal: 153,5 kHz; modulação: campo magnético; varredura: 10 kg; energia eletrônica - 3,5 eV.

que o fluoreto de sulfurila apresenta ainda em seu espectro de íons negativos os íons SO_2F^- (m/e 83), SO_2F_2^- (m/e 102) e, a alta pressão, SO_2F_3^- (m/e 121), porém a técnica de ressonância dupla aliada a estudos da variação das intensidades dos íons em função da pressão demonstrou que o único íon responsável pelas reações retro mencionadas é o íon fluoreto, sendo os outros completamente não-reativos. Os resultados obtidos nos vários sistemas estudados estão apresentados na tabela VI. Estes produtos observados corresponderam à observação das seguintes reações:

A reatividade dos íons fluoreto solvatados foi também estudada. Observou-se que apenas a metade alcoólica do íon pode

TABELA VI

Intensidades dos íons observados nos sistemas
fluoreto de sulfurila - formatos de alquila

Misturas	Pressão (Torr)	F^-	$HCOO^-$	$F(ROH)^-$	(m/e)
$SO_2F_2/HCOOCH_3$	$1,7 \times 10^{-5}$	100	6,2	63	(51)
$SO_2F_2/HCOOC_2H_5$	$1,2 \times 10^{-5}$	100	52	79	(65)
$SO_2F_2/HCOOC_2D_5$	$1,8 \times 10^{-5}$	100	50	90	(70)
$SO_2F_2/HCOOn-C_3H_7$	$2,1 \times 10^{-5}$	100	42	146	(79)
$SO_2F_2/HCOOiso-C_3H_7$	$2,2 \times 10^{-5}$	100	107	189	(79)
$SO_2F_2/HCOOn-C_4H_9$	$2,2 \times 10^{-5}$	100	52	200	(93)
$SO_2F_2/HCOOiso-C_4H_9$	$2,1 \times 10^{-5}$	100	15	328	(93)
$SO_2F_2/HCOOsec-C_4H_9$	$2,5 \times 10^{-5}$	100	60	259	(93)
$SO_2F_2/HCOOtert-C_4H_9$	$2,3 \times 10^{-5}$	100	118	124	(93)

ser substituída por um alcóxido maior para dar origem a novo íon solvatado, como foi observado no sistema $F(CH_3OH)^-$ com etanol, onde se formou o íon $F(C_2H_5OH)^-$. Esta reação pode chegar ao equilíbrio em condições favoráveis e tentou-se chegar a essa condição, com o intuito de se calcular a constante de equilíbrio para a reação de substituição de solvente:

A experiência foi feita introduzindo-se por uma das entradas do espectrômetro uma mistura de fluoreto de sulfurila e formiato de metila e pela outra entrada uma mistura de proporções bem conhecidas de metanol e etanol. O estabelecimento do equilíbrio seria indicado pela constância das intensidades relativas dos íons m/e 51 e 65. Esta constância não pode ser observada mesmo a pressões da ordem de 3×10^{-4} Torr, porque a pressões mais altas, onde possivelmente o equilíbrio iria se estabelecer, os sinais desapareceram completamente, pelas razões já apontadas anteriormente.

Outra tentativa foi feita utilizando-se uma mistura de fluoreto de sulfurila, formiato de metila e formiato de etila, sendo a segunda mistura (de álcoois) igual à da experiência acima descrita. Ainda neste caso, não se logrou atingir condições de equilíbrio. A conclusão que se pode tirar destes estudos foi que, apesar de os íons permanecerem um longo tempo na cela (da ordem de 10^{-3} s), as pressões de trabalho usadas, limitadas por fatores de desaparecimento dos sinais, não permitiram o estabelecimento do equilíbrio, que, via de regra, só foi alcançado em tempos de dezenas ou mesmo centenas de mili-segundos (de acordo com a reação, é claro) em celas de aprisionamento.³⁰

5.5.4 - Reações de íons acetileto e metilacetileto com formiato de alquila

Os íons acetileto foram produzidos a partir de uma mistura de nitrito de metila e o correspondente hidrocarboneto (acetileno ou metilacetileno) nas proporções de aproximadamente 1:10 em pressões parciais. Os espectros destas misturas mostraram um pico muito intenso a m/e 25 (C_2H^-) ou, no outro caso, m/e 39 ($CH_3C_2^-$).

Ao se introduzir nitrito de metila, acetileno e formiato de metila no espectrômetro observou-se a formação, já discutida, de um íon a m/e 63 formado pela descarbonilação de formiato de metila pelos íons metóxido; ao lado deste apareceu um outro produto intenso a m/e 57, correspondendo à formação de íons acetileto solvatados por metanol:

Para a mistura nitrito de metila, metilacetileno e formiato de metila, este produto apareceu a m/e 71:

O próprio espectro de massa de íons negativos permitiu a identificação dos íons reagentes como sendo C_2H^- e $CH_3C_2^-$, pois se os íons produto fossem produzidos a partir do íon metóxido solvatado por metanol, por reação com acetileno ou metilacetileno, ocorreria uma segunda substituição, tendo-se em vista a equivalência química das duas metades de alcóxido do íon solvatado (m/e 63) e se observaria um pico correspondente a esse íon dissubstituído, tendo-se em vista ainda a alta pressão parcial de hidrocarboneto na mistura usada neste estudo. Este pico em nenhum dos dois casos foi observado. O fato de o íon acetileto

ou metilacetileno solvatado ser formado a partir dos íons acetileno e metilacetileno, respectivamente, foi ainda apoiado pelos altos valores de constantes de velocidade de transferência de prótons entre íons metóxido e estes hidrocarbonetos,²³³ os quais foram ainda empregados em grande excesso neste estudo.

Estas experiências mostraram ainda que acetileno e metilacetileno são solventes com menor capacidade de solvatação que metanol, uma vez que a reação de substituição não foi observada, o que discorda da regra geral de aumento na força das ligações hidrogênio com o aumento da acidez do solvente. Já se se imaginar um modelo eletrostático, este fato pode ser explicado pelo fato de o metanol possuir um momento dipolar maior que o acetileno ou metilacetileno.

5.5.5 - Reações de íons-radicais óxido com formiatos de alquila

Os íons O^- de per si foram observados ser quimicamente incapazes de produzir íons solvatados por reação direta com formiatos de alquila; no entanto, os espectros de íons negativos de misturas de óxido nitroso e formiato de metila exibiram vários íons produto, o mais intenso dos quais foi observado ser OH^- . Este íon provavelmente é formado por uma reação de abstração de átomo de hidrogênio do éster; reação esta semelhante à descrita por Bohme e Fehsenfeld, de íons O^- com hidrocarbonetos acíclicos saturados.²³⁴

Os íons OH^- , formados então pela reação:

reagem da maneira usual, já descrita anteriormente, dando origem aos outros produtos de reação que foram observados neste caso.

5.5.6 - Sistemas não- reativos

Os íons HS^- , PH_2^- , GeH_3^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{S}^-$ e BH_4^- não mostraram qualquer reatividade com relação aos formiatos de alquila, bem como os íons alcóxido e hidróxido não a apresentaram em relação à N,N-dimetilformamida. Estes fatos admitiram a idéia de que este tipo de reações só ocorre quando a afinidade eletrônica (ou, em termos mais grosseiros, a reatividade) do íon reagente é próxima ou menor que aquela do grupo substituinte do esqueleto formílico (alcóxido se éster, amideto se amida).

5.6 - Estudos Cinéticos

O principal objetivo dos estudos cinéticos realizados foi levantar dados de distribuição de produtos para reações entre diversos íons negativos e formiatos de alquila, com o fim de se verificar se havia algo em comum entre estas várias reações. Estes estudos foram feitos em sistemas onde se tinha intensidades razoáveis de íons, de maneira a se poder otimizar as condições da cela para medidas cinéticas. Esta otimização refere-se principalmente ao fato de que, em geral, nas condições de ajuste da cela para se obter máximo sinal, usa-se as voltagens de arraste quase todas iguais a zero, isto é, no potencial de terra. Nestas condições, apenas efeitos de carga espacial e repulsão pelo campo gerado pelo feixe de elétrons provocam a movimentação dos íons através da cela, com o que não se conhece o tempo de residência dos íons e possivelmente existe um efeito apreciável de discriminação de massa.

Com o fito de se eliminar estas discriminações de massa, usaram-se todas as voltagens com valores diferentes de zero mesmo havendo uma queda grande na intensidade dos sinais observados. Por este motivo apenas os sistemas que apresentaram si - nais intensos puderam ser estudados: são os sistemas alcóxidos-formiatos de alquila, hidróxido-formiatos de alquila e fluoreto formiato de alquila. Neste último sistema foi inclusive possível a medida de constantes de velocidade absolutas, tirando -se partido do fato de os íons F^- não se formarem por captura de elétrons térmicos e os sinais serem muito intensos, mesmo fora das condições de máximo sinal.

5.6.1 - Estudos de distribuição dos produtos de reações entre íons negativos e formiatos de alquila

A importância dos estudos de distribuição de produtos de reação está nas informações que podem ser tiradas sobre os mecanismos pelos quais estas reações se processam. Por este motivo, em todos os sistemas estudados foram determinadas constantes relativas de velocidade para os diversos canais de reação possíveis em cada sistema.

O cálculo destas constantes de velocidade relativas foi feito a partir das intensidades dos íons medidas nos espectros, aplicadas as correções pertinentes ao caso. Estas correções se relacionam com a massa dos íons observados, já que a absorção de potência do oscilador marginal depende da massa dos íons, uma vez que eles ficam tempos diferentes na região analisadora se têm massas diferentes.

Para se estabelecer quais as correções de massa apli-

cáveis aos sistemas estudados foi feito um estudo comparativo de intensidades de sinais de absorção de potência do oscilador marginal e sinais de corrente iônica total, com ejeção ciclotrônica dos íons. Os decréscimos observados na corrente iônica total são diretamente proporcionais às constantes de velocidade, no caso em que um mesmo íon dá origem a dois ou mais produtos, ²³⁵ como é este caso. Desta maneira, a relação entre as alturas dos picos de espectros de corrente iônica total foi considerada como igual à relação das constantes de velocidade dos canais de reação respectivos. Utilizando-se as mesmas condições na cela, registraram-se os mesmos espectros usando a absorção de potência do oscilador marginal. As intensidades relativas, em ambos os casos, foram comparadas com o fim de se saber qual o fator de massa que, aplicado aos espectros de absorção de potência, permitiria se reproduzir as constantes de velocidade relativas medidas a partir da corrente iônica total.

Preferiu-se optar por espectros de absorção de potência com correções de massa ao invés de calcular as constantes diretamente dos picos de corrente iônica total porque estes últimos, notadamente ao se trabalhar com íons negativos, são muito pouco intensos. Isto é devido ainda à presença de elétrons térmicos na cela, o que resulta em uma corrente observada no eletrômetro muito elevada; ao se fazer a ejeção ciclotrônica dos íons observa-se então pequenos decréscimos de uma corrente muito grande, com o que se comete erros muito grandes; além disto, as intensidades destes picos mostraram ser menos reproduzíveis que aquelas dos espectros de absorção de potência.

Os resultados de uma série de experiências, envolvendo os sistemas com fluoreto e com íons metóxido, mostraram que

a rigor não existe uma correção de massa com expoente inteiro. O valor deste expoente ao qual as massas estão elevadas foi verificado estar entre zero e um. No caso mais favorável dos sistemas fluoreto-formiatos de alquila, este expoente é muito próximo de um. Estes resultados mostram que, para os sistemas estudados, não têm validade as expressões desenvolvidas por Henis,⁵⁰ que usa correções pelo cubo das massas e por Llewellyn e colaboradores,²³⁵ que propõem correções pelo quadrado das massas.

Esta anomalia é certamente devida a problemas de carga espacial, cuja influência sobre o fenômeno de absorção de potência certamente não pode ser descrito em termos tão simples como os propostos por Henis⁵⁰ para o caso de íons negativos. Neste caso, devido ao aprisionamento de elétrons térmicos, é muito difícil se saber até que ponto se está perdendo íons ou quão importante é a discriminação de massa.

Os valores das constantes de velocidade relativas calculados tiveram uma boa reprodutibilidade. As tabelas VII, VIII e IX apresentam os valores calculados para os vários sistemas estudados. A expressão usada foi a seguinte:

$$k_i/k_j = (I_i/I_j) (m_j/m_i)$$

onde I_i e I_j são as intensidades iônicas dos produtos de reações paralelas e m_i e m_j suas massas. Esta expressão foi a que mais acertadamente reproduziu os valores calculados a partir da corrente iônica total. Mesmo para os casos em que o expoente das massas foi verificado ser diferente de um, a mesma expressão foi usada; neste caso, os valores apresentados nas tabelas podem ser considerados como aproximações dos verdadeiros valores. De modo algum deixam os valores de ter validade em termos comparativos, que é o que interessa para o estudo realizado.

TABELA VII

Constantes de velocidade relativas

calculadas para as reações

Sistemas	Pressão (Torr)	k_1/k_2
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	$1,3 \times 10^{-5}$	4,5
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOn-C}_3\text{H}_7$	$1,1 \times 10^{-5}$	1,5
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOiso-C}_3\text{H}_7$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,89
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOn-C}_4\text{H}_9$	$1,1 \times 10^{-5}$	1,3
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOiso-C}_4\text{H}_9$	$1,2 \times 10^{-5}$	1,2
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOsec-C}_4\text{H}_9$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,67
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOtert-C}_4\text{H}_9$	$1,3 \times 10^{-5}$	0,35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}/\text{HCOOn-C}_3\text{H}_7$	$1,1 \times 10^{-5}$	6,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}/\text{HCOOiso-C}_3\text{H}_7$	$1,6 \times 10^{-5}$	3,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}/\text{HCOOn-C}_4\text{H}_9$	$1,2 \times 10^{-5}$	5,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}/\text{HCOOiso-C}_4\text{H}_9$	$1,3 \times 10^{-5}$	3,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}/\text{HCOOsec-C}_4\text{H}_9$	$1,2 \times 10^{-5}$	1,8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}/\text{HCOOtert-C}_4\text{H}_9$	$1,0 \times 10^{-5}$	1,1
$\text{CH}_3\text{ONO}/\text{HCOOCD}_3$	$4,5 \times 10^{-6}$	9,0
$\text{CD}_3\text{ONO}/\text{HCOOCH}_3$	$6,6 \times 10^{-6}$	4,8
$\text{C}_2\text{D}_5\text{ONO}/\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	$7,0 \times 10^{-6}$	7,2

TABELA VIII

Constantes de velocidade relativas

calculadas para as reações

Sistemas	Pressão (Torr)	k_1/k_2	k_1/k_3	k_2/k_3
H ₂ O/HCOOCH ₃	2,0x10 ⁻⁵	1,8	1,4	0,77
H ₂ O/HCOOC ₂ D ₅	5,7x10 ⁻⁵	0,32	0,084	0,27
H ₂ O/HCOOn-C ₃ H ₇	7,8x10 ⁻⁵	0,25	0,092	0,37
H ₂ O/HCOOiso-C ₃ H ₇	7,0x10 ⁻⁵	0,23	0,087	0,37
H ₂ O/HCOOn-C ₄ H ₉	7,0x10 ⁻⁵	0,17	0,10	0,59
H ₂ O/HCOOiso-C ₄ H ₉	7,0x10 ⁻⁵	0,23	0,18	0,80
H ₂ O/HCOOsec-C ₄ H ₉	7,0x10 ⁻⁵	0,30	0,17	0,58
H ₂ O/HCOOtert-C ₄ H ₉	7,0x10 ⁻⁵	0,35	0,16	0,45

TABELA IX

Constantes de velocidade relativas

calculadas para as reações

Sistemas	Pressão (Torr)	k_1/k_2
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOCH}_3$	$1,7 \times 10^{-5}$	8,9
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	$1,2 \times 10^{-5}$	0,95
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOC}_2\text{D}_5$	$1,8 \times 10^{-5}$	0,82
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOn-C}_3\text{H}_7$	$2,1 \times 10^{-5}$	2,5
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOiso-C}_3\text{H}_7$	$2,2 \times 10^{-5}$	1,1
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOn-C}_4\text{H}_9$	$2,2 \times 10^{-5}$	1,9
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOiso-C}_4\text{H}_9$	$2,1 \times 10^{-5}$	9,5
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOsec-C}_4\text{H}_9$	$2,5 \times 10^{-5}$	2,1
$\text{SO}_2\text{F}_2/\text{HCOOtert-C}_4\text{H}_9$	$2,3 \times 10^{-5}$	0,51

Assim, valores absolutos não interessam tanto quanto valores que possam ser comparados entre si, permitindo uma avaliação das variações que ocorrem na distribuição dos produtos em função dos diferentes grupos substituintes.

Examinando-se os valores tabelados é fácil notar-se que, de maneira geral, as reações de deslocamento nucleófilo de íons alcóxido, quando ocorrem, são favorecidas em relação a outros canais de reação competitivos quando se aumenta o tamanho e a ramificação do grupo alquila pertencente ao éster. Da mesma maneira, nota-se que estas reações são favorecidas quando aumenta a diferença entre as afinidades eletrônicas do íon reagente e do grupo ligado ao esqueleto formílico; em termos grosseiros, estas reações são favorecidas ao se usar íons mais reativos.

A reação de formação de íon formiato só ocorre nos sistemas onde os íons reagentes são OH^- ou F^- , provavelmente devido ao fato da formação de ligações muito fortes (R-OH e R-F). Estas reações são favorecidas também pela ramificação do grupo alquila do éster, o que pode significar que nestes casos os grupos volumosos facilitam a dissociação do complexo de colisão através deste canal de reação.

A reação de formação do íon solvatado é favorecida por grupos pequenos no éster: caso típico é o sistema fluoreto-formiato de metila, onde a relação entre as duas constantes de velocidade é de 9:1. Estes íons são formados por rearranjos complicados, donde se pode imaginar que as influências de massa sejam talvez mais importantes que as das polarizabilidades. De fato, verificando-se os valores para os sistemas fluoreto - formi₁atos de etila comum e deuterado, metóxido - formiato de metila deuterado e metóxido deuterado-formiato de metila, pode-se veri₁

ficar que a reação de formação do íon solvatado é mais rápida em relação ao outro canal de reação competitivo se o grupo alquila pertencente ao éster é hidrogenado e não deuterado.

Fazendo-se uma comparação entre isômeros, onde os fatores de correção de massa não influem, pode-se notar que, para os sistemas alcóxidos-formiatos de alquila, a formação de alcóxido secundário, por deslocamento nucleófilo, segue perfeitamente a ordem dos chamados efeitos indutivos, isto é, este canal de reação é favorecido por substituintes do éster mais ramificados. Com base neste fato, pode-se imaginar um mecanismo para estas reações:

O mecanismo proposto para explicar a formação dos íons solvatados guarda certa semelhança com o proposto por van Raalte e Harrison²³⁶ para explicar a formação de certos íons fragmentários nos espectros de massa de íons positivos de formilatos de alquila. Este mecanismo, no entanto, não explica a enorme predominância da reação de formação de íon formiato observada para o sistema fluoreto-formiato de etila. Para este caso e para os formilatos de isopropila e tert-butila, pode-se observar que há grupos metila próximos ao flúor, se imaginarmos um complexo de colisão do seguinte tipo:

Neste caso, poderíamos considerar a ocorrência de um mecanismo paralelo e que tornaria muito rápida a reação de formação de íon formiato, uma vez que ele seria praticamente uma formação direta, envolvendo a formação de um anel de 5 membros:

5.6.2 - Cálculo de constantes de velocidade absolutas para as reações de íons fluoreto com formiatos de alquila

Os sistemas íons fluoreto-formiatos de alquila são os mais favoráveis, dentre os estudados, para medidas cinéticas. Isto se deve, em primeiro lugar, ao fato de os sinais observados serem bastante intensos, ou seja, a seção de choque do fluoreto de sulfurila para a produção de F^- é grande. Em segundo lugar, a formação de F^- ocorre unicamente por captura dissociativa de elétrons de aproximadamente 3,5 eV de energia, não sendo produzidos por captura de elétrons térmicos. Assim, passam a ter validade as teorias que admitem que os íons são formados unicamente no feixe de ionização.

A boa intensidade dos sinais faz com que sejam facilmente observados os íons produto, mesmo para pequena porcentagem de conversão, como o exige a aplicação das teorias cinéticas simplificadas de RCI. Os tempos de residência teóricos (isto é, calculados a partir das expressões apresentadas no capítulo 2) são compatíveis com os valores determinados experimentalmente apenas para voltagens de arraste elevadas, onde se pode desprezar efeitos de repulsão pelo feixe de elétrons e efeitos de carga espacial. A boa intensidade dos íons F^- permite ainda a observação dos produtos, mesmo para tempos de residência muito curtos. Apenas os sistemas onde os íons reagentes são F^- reuniram todas estas vantagens, de modo que apenas neste caso foram calculadas algumas constantes de velocidade absolutas das reações envolvidas.

Estas constantes de velocidade absolutas foram calculadas a partir das intensidades dos picos no espectro de massa

de íons negativos, utilizando-se para cálculo a expressão desenvolvida por Buttrill,⁴⁵ que considera como fator limitante de absorção de potência o tempo de residência dos íons na cela. Isto significa que esta expressão não leva em conta colisões não-reativas, que interrompem esta absorção de potência. Em termos práticos, isto significa que esta expressão somente tem validade a baixas pressões.

A equação de Buttrill não leva também em conta os efeitos de carga espacial, o que significa que se deve trabalhar com correntes de emissão as mais baixas possíveis. Os mesmos espectros de íons negativos, registrados utilizando-se ejeção de elétrons, mediante excitação do seu movimento harmônico, perpendicular às placas de aprisionamento (ver capítulo 2) não mostraram qualquer alteração nos valores calculados das constantes de velocidade. Estas experiências foram feitas empregando-se sempre correntes de emissão baixas (da ordem de 0,3 microampères).

A principal aproximação introduzida por Buttrill ao desenvolver sua equação está no fato de ela valer para pequenas porcentagens de conversão dos íons primários em secundários, ou seja, a validade da equação implica em que se trabalhe com baixas pressões do reagente neutro, para se ter pequenas intensidades de íons produto. Por este motivo, manteve-se sempre a pressão parcial do éster abaixo de 1×10^{-5} Torr, com o que se observou apenas uma ligeira diminuição na intensidade dos íons primários (F^- , m/e 19).

A equação utilizada para cálculo foi a seguinte:⁴⁵

$$k = \frac{m_p^2 I_s \left[3 - (\tau_p + 2\tau'_p) n \sum_j k_j \right]}{nm_s^2 I_p (2\tau_p + \tau'_p) + nm_p^2 I_s}.$$

$$(\tau_p + 2\tau'_p)$$

onde $\sum k_j$ é a soma das constantes de velocidade de reações paralelas, I_p e I_s são as intensidades dos íons reagente e produto, respectivamente (medidas nos espectros), n a concentração do reagente neutro, em moléculas/cm³ e τ_p e τ'_p os tempos de residência do íon reagente nas regiões fonte e analisadora, respectivamente. A principal limitação desta expressão está no fato de os tempos de residência serem calculados teoricamente.

Para o sistema fluoreto- formiato de metila, a reação de descarboxilação é muito mais rápida que a de formação de íon formiato (aproximadamente uma ordem de grandeza). Para este caso, pode-se desprezar o termo que leva em conta as reações paralelas, chegando-se à expressão simplificada seguinte:

$$k = 3m_p^2 I_s / [nm_s^2 I_p (2\tau_p + \tau'_p) + nm_p^2 I_s (\tau_p + 2\tau'_p)]$$

O valor da constante de velocidade calculado para a reação:

foi de $(7,85 \pm 0,33) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para as reações:

os valores obtidos foram: $k_1 = (6,60 \pm 0,55) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_2 = (6,28 \pm 0,62) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Os erros apontados nos valores calculados são os desvios padrão de no mínimo oito experiências; desta maneira, o grau de confiança dos valores apresentados é de 68%. Estes valores, apesar da boa reprodutibilidade, ainda carregam consigo os erros sistemáticos devidos ao próprio método experimental;¹⁴⁰ por este motivo acredita-se que estes valores são precisos dentro de um limite de erro de 10%. Este, aliás, foi o motivo que permitiu a utiliza -

ção da expressão simplificada para o cálculo da constante de velocidade da reação de fluoreto com formiato de metila: sendo a constante de velocidade do canal competitivo (produção de HCOO^-) uma ordem de grandeza menor, a correção introduzida pelo termo da equação que leva estas constantes de velocidade de reações paralelas em conta é muito pequena e cai dentro dos limites de erro experimental e das aproximações da equação.

Os valores calculados para as constantes de velocidade de destas reações estão dentro da faixa normal de velocidades das reações íon-molécula em fase gasosa, cujos valores típicos são da ordem de grandeza de $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

SUMÁRIO

A espectroscopia de ressonância ciclotrônica de íons foi usada para estudar reações de íons alcóxido, hidróxido, fluoreto, íon-radical óxido, acetileto e amideto com formiatos de alquila; o último íon reage também com N,N-dimetilformamida. Em todos os casos ocorre uma reação de descarbonilação, dando origem a um íon solvatado, que as evidências experimentais indicam ser unido por ponte de hidrogênio. Deslocamentos nucleófilos de grupos ligados ao esqueleto formílico podem ocorrer em casos adequados e em casos especiais ocorre ainda a formação de íons formiato. Os íons solvatados formados a partir de íons fluoreto e alcóxido com formiatos de alquila reagem com álcoois, podendo-se desta maneira estabelecer uma ordem de capacidade de solvatação para os álcoois alifáticos simples. A ordem estabelecida foi: $\text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{OH} < \text{tert-C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Foram determinadas constantes relativas de velocidade para as reações de vários íons negativos com formiatos de alquila, em sistemas onde se forma mais de um produto. Nos casos mais favoráveis (reações de íons fluoreto) foram calculadas constantes de velocidade absolutas para os vários canais de reação.

ABSTRACT

Ion-cyclotron resonance spectroscopy has been used to study the reactions between alkoxide, hydroxide, fluoride, O^- , acetylide and amide ions with alkyl formates; the last ion reacts also with N,N-dimethylformamide. In all systems a decarbonylation occurs, giving rise to a solvated product ion, held by a hydrogen bond, as evidenced experimentally. Nucleophilic displacement of the formyl group substituents may occur in favorable cases and in a few particular systems the formation of formate ion is observed. The solvated ions formed through the reaction of fluoride or alkoxide ions with alkyl formates can react further with alcohols to establish the intrinsic clustering ability of simple aliphatic alcohols. The order of solvating ability is shown to follow the order $CH_3OH < C_2H_5OH < iso-C_3H_7OH < tert-C_4H_9OH$. In systems where parallel reactions occur, relative rate constants were determined; in the most favorable cases (reactions of fluoride ions), absolute rate constants for the various reaction channels were calculated.

BIBLIOGRAFIA

1. V. L. Tal'roze e A. K. Lyubimova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 86, 909 (1952).
2. D. P. Stevenson e D.O. Schissler, J. Chem. Phys., 29, 282 (1958).
3. F. H. Field, J. L. Franklin e F. W. Lampe, J. Am. Chem. Soc. 79, 2419 (1957).
4. F. W. Lampe, J. L. Franklin e F. H. Field, Progr. React. Kin. 1, 69 (1971).
5. J. H. Futrell e T. O. Tiernan, Science, 162, 415 (1968).
6. J. E. Parker e R. S. Lehrle, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 7, 421 (1971).
7. G. Gioumousis e D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 29, 294 (1958).
8. D. L. Smith e J. H. Futrell, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 10, 405 (1973).
9. T. Su e M. T. Bowers, J. Chem. Phys., 58, 3027 (1973).
10. T. Su e M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 95, 1370 (1973).
11. T. Su e M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 95, 7609 (1973).
12. T. Su e M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 95, 7611 (1973).
13. J. C. Light, J. Chem. Phys., 40, 3221 (1964).
14. S. E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys., 52, 6174 (1970).
15. I. G. Simm, C. J. Danby e J. H. D. Eland, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 832 (1973).
16. H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A.L. Wahrhaftig e H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 38, 667 (1952).
17. "Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase"-Adv. in Chem. Series, 58, American Chemical Society, Washington (1966).

18. "Ion-Molecule Reactions"- F. W. McDaniel, V.Cermak, A. Dalgarno, E.E. Ferguson e L.Friedman, Wiley Interscience, New York (1970).
19. "Ion-Molecule Reactions"- J. L. Franklin, ed., Plenum Press, New York (1972).
20. H. Sommer, H. Thomas e J. Hipple, Phys. Rev., 82, 697(1951).
21. D. Wobschall, J.R. Graham, Jr., e D. P. Malone, Rev. Sci. Inst., 36, 466 (1965).
22. D. Wobschall, J.R. Graham, Jr., e D. P. Malone, Phys. Rev., 131, 1565 (1963).
23. D. Wobschall, J.R. Graham, Jr., e D. P. Malone, J. Chem. Phys., 42, 3955 (1965).
24. D. Wobschall, R.A. Fluegge e J.R. Graham, Jr., J. Chem.Phys. 47, 4091 (1967).
25. D. Wobschall, R.A. Fluegge e J.R. Graham, Jr., J. Appl.Phys. 38, 3761 (1967).
26. L.R. Anders, J.L. Beauchamp, R.C. Dunbar e J.D. Baldeschwieler, J. Chem. Phys., 45, 1062 (1966).
27. J.L. Beauchamp, L.R. Anders e J.D. Baldeschwieler, J. Am. Chem. Soc., 89, 4569 (1967).
28. J.D. Baldeschwieler, Science, 159, 263 (1968).
29. J.D. Baldeschwieler, H. Benz e P.M. Llewellyn, Adv. Mass Sp. 4, 113 (1968).
30. R.T. McIver, Jr., Tese de doutoramento, Universidade de Stanford (1971).
31. R.P. Clow e J.H. Futrell, Int. J. Mass Sp. Ion Phys.,4, 165 (1970).
32. R.P. Clow e J.H. Futrell, Int. J. Mass Sp. Ion Phys.,8, 119 (1972).

33. R.C. Dunbar, J. Chem. Phys., 52, 2780 (1970).
34. R.C. Dunbar, J. Chem. Phys., 47, 5445 (1967).
35. G.C. Goode, A. J.Ferrer-Correia e K.R. Jennings, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 5, 229 (1970).
36. J.M. Riveros, Tese de livre-docência, Universidade de São Paulo (1970).
37. J.L. Beauchamp e J.T. Armstrong, Rev. Sci. Inst., 40, 123 (1969).
38. M.T. Bowers e D.D. Elleman, J. Chem. Phys., 51, 4606(1970).
39. L.R. Anders, J. Phys. Chem., 73, 469 (1969).
40. R. T.McIver, Jr., e R. C.Dunbar, Int. J. Mass Sp. Ion Phys. 7, 471 (1971).
41. R.T. McIver, Jr., Rev. Sci. Inst., 41, 555 (1970).
42. R.T. McIver, Jr., Rev. Sci. Inst., 41, 126 (1970).
43. J.L. Beauchamp, Tese de doutoramento, Universidade de Harvard (1967).
44. R.C. Dunbar, J.F. Ennever e J.P. Fackler, Inorg. Chem., 12, 2734 (1973).
45. S.E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys., 50, 4125 (1969).
46. M.T. Bowers, D.D. Elleman e J.L. Beauchamp, J. Phys. Chem., 72, 3599 (1968).
47. R.C. Dunbar, J. Chem. Phys., 54, 711 (1971).
48. M.B. Comisarow, J. Chem. Phys., 55, 205 (1971).
49. V.G. Anicich e M.T. Bowers, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 11, 329 (1973).
50. J.M.S. Henis, em "Ion-Molecule Reactions", J.L. Franklin, ed., Plenum Press, New York (1972).
51. J.L. Beauchamp, J. Chem. Phys., 46, 1231 (1967).
52. J.M.S. Henis e W.Frasure, Rev. Sci. Inst.,39, 1772 (1968).

53. J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 92, 5986 (1970).
54. W.T. Huntress, Jr., e W.T. Simms, Rev. Sci. Inst., 44, 1274 (1973).
55. J.D. Baldeschwieler e S.S. Woodgate, Acc.Chem. Res., 4, 114 (1971).
56. J.L. Beauchamp, Ann. Rev. Phys. Chem., 22, 527 (1971).
57. G.C. Goode, R.M. O'Malley, A.J. Ferrer-Correia e K.R. Jennings, Nature, 227, 1093 (1970).
58. J.M.S. Henis, Anal. Chem., 41, 22A (1969).
59. A.A. Herod, A.G. Harrison, R.M. O'Malley, A.J. Ferrer-Correia e K.R. Jennings, J.Phys. Chem., 74, 2720 (1970).
60. M.T. Bowers e D.D. Elleman, J. Am. Chem. Soc., 92, 1847 (1970).
61. M.T. Bowers, D.D. Elleman, R.M. O'Malley e K.R. Jennings, J. Phys. Chem., 74, 2583 (1970).
62. S.E. Buttrill, Jr., J. Am. Chem. Soc., 92, 3560 (1970).
63. R.C. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 90, 5676 (1968).
64. J.R. Eyler, Inorg. Chem., 9, 981 (1970).
65. G.A. Gray, J. Am. Chem. Soc., 90, 6002 (1968).
66. J.M.S. Henis, J. Chem. Phys., 52, 282 (1970).
67. W.T. Huntress, Jr., e D.D. Elleman, J. Am. Chem. Soc., 92, 3565 (1970).
68. W.T. Huntress, Jr., J.D. Baldeschwieler e C. Ponnaperuma, Nature, 223, 468 (1969).
69. S. Billets, H.H. Jaffe e F. Kaplan, Org. Mass Sp., 7, 431 (1973).
70. J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 91, 2127 (1969).

71. J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 91, 2126 (1969).
72. J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 90, 6561 (1968).
73. J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 90, 5636 (1968).
74. J.I. Brauman, J.R. Eyler, L.K. Blair, M.J. White, M.B. Comisarow e K.C. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 93, 6360 (1971).
75. R.T. McIver, Jr., e J.H. Silvers, J. Am. Chem. Soc., 95, 8463 (1973).
76. J.I. Brauman, L.K. Blair e J.M. Riveros, J. Am. Chem. Soc., 93, 3914 (1971).
77. P.C. Isolani, J.M. Riveros e P.W. Tiedemann, J. Chem. Soc., Faraday II, 69, 1023 (1973).
78. J.L. Beauchamp e S.E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys., 48, 1783 (1968).
79. D. Holtz e J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 92, 3565 (1970).
80. M.T. Bowers, D.H. Aue, H.M. Webb e R.T. McIver, Jr., J. Am. Chem. Soc., 93, 4314 (1971).
81. R.T. McIver, Jr., e J.R. Eyler, J. Am. Chem. Soc., 93, 6334 (1971).
82. D.A. Dixon, D. Holtz e J.L. Beauchamp, Inorg. Chem., 11, 960 (1972).
83. M. Taagepera, W.G. Henderson, R.T.C. Brownlee, J.L. Beauchamp, D. Holtz e R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 94, 1369 (1972).
84. J. Diekman, J.K. MacLeod, C. Djerassi e J.D. Baldeschwieler, J. Am. Chem. Soc., 91, 2069 (1969).

85. G. Eadon, J. Diekman e C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc., 92, 6205 (1970).
86. M.L. Gross e F.W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 93, 1267 (1971).
87. M.M. Bursey e M.K. Hoffman, Can. J. Chem., 49, 3395 (1971).
88. J.L. Beauchamp e R.C. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 92, 1477 (1970).
89. S. Fujiwara, K. Aoyagi e T. Miyamae, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 561 (1970).
90. J.M.S. Henis e C.A. Mabie, J. Chem. Phys., 53, 2999 (1970).
91. L. Kevan e J.H. Futrell, J. Chem. Soc., Faraday II, 68, 1742 (1972).
92. C.A. Lieder, R.W. Wien e R.T. McIver, Jr., J. Chem. Phys., 56, 5184 (1972).
93. M.L. Gross e J. Norbeck, J. Chem. Phys., 54, 3651 (1971).
94. W.T. Huntress, Jr., e M.T. Bowers, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 12, 1 (1973).
95. S.E. Buttrill, Jr., J. Chem. Phys., 58, 656 (1973).
96. F. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 90, 4483 (1968).
97. D.P. Ridge e J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 93, 5925 (1971).
98. W.T. Huntress, Jr., e J.L. Beauchamp, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 3, 149 (1969).
99. T. McAllister, Chem. Phys. Lett., 13, 602 (1972).
100. T. McAllister, J. Chem. Phys., 57, 3353 (1972).
101. J.I. Brauman, C.A. Lieder e M.J. White, J. Am. Chem. Soc., 95, 927 (1973).
102. D. Holtz, J.L. Beauchamp, e S.D. Woodgate, J. Am. Chem. Soc., 92, 7484 (1970).

103. M.A. Haney e R.T. McIver, Jr., comunicação particular(1971).
104. S.M.J. Briscese e J.M. Riveros, J.Am. Chem. Soc. (submetido).
105. D. Holtz e J.L. Beauchamp, Nature Phys. Sci., 231, 204 (1971).
106. P.W. Tiedemann e J.M. Riveros, J. Am. Chem. Soc., 96, 185 (1974).
107. P.W. Tiedemann e J.M. Riveros, J. Am. Chem. Soc., 95, 3140 (1973).
108. M.S. Foster e J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 93, 4924 (1971).
109. D. Holtz e J.L. Beauchamp, Science, 173, 1237 (1971).
110. R.P. Clow e J.H. Futrell, J. Chem. Phys., 50, 5041 (1969).
111. M.T. Bowers e D.D. Elleman, Chem. Phys. Lett., 16, 486 (1972).
112. J.M. Kramer e R.C. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 94, 4346 (1972).
113. R.C. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 93, 4354 (1971).
114. J.M. Kramer e R.C. Dunbar, J. Chem. Phys., 59, 3092 (1973).
115. R.C. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 95, 472 (1973).
116. R.C. Dunbar e E.W. Fu, J. Am. Chem. Soc., 95, 2716 (1973).
117. R.C. Dunbar e J.M. Kramer, J. Chem. Phys., 58, 1266 (1973).
118. R.C. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 95, 6191 (1973).
119. J.I. Brauman e K.C. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 91, 7778 (1969).
120. K.C. Smyth e J.I. Brauman, J. Chem. Phys., 56, 5993 (1972).
121. K.C. Smyth e J.I. Brauman, J. Chem. Phys., 56, 1132 (1972).
122. K.C. Smyth, R.T. McIver, Jr., J.I. Brauman e R.W. Wallace, J. Chem. Phys., 54, 2758 (1971).

123. K.C. Smyth e J.I. Brauman, J. Chem. Phys., 56, 4620 (1972).
124. J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 93, 4315 (1971).
125. A. Streitwieser, Jr., e J.H. Hammons, em "Progress in Physical Organic Chemistry", vol.3, pg. 41, Wiley-Interscience, New York (1965).
126. J.J. Thompson e E. Rutherford, Phil. Mag., 42, 392 (1896).
127. P.F. Knewstubb e T.M. Sugden, Proc. Roy. Soc. A, 255, 520 (1960).
128. A.N. Hayhurst e T.M. Sugden, Proc. Roy. Soc. A, 293, 36 (1966).
129. P.F. Knewstubb e A.W. Tickner, J. Chem. Phys., 38, 464 (1963).
130. P. Kebarle e E.N. Godbole, J. Chem. Phys., 39, 1131(1963).
131. F.J. Vastola, R.O. Mumma e A.J. Pirone, Org. Mass Sp., 3, 101 (1970).
132. R.O. Mumma e F.J. Vastola, Org. Mass Sp., 6, 1372 (1972).
133. R.S. Narcisi e W. Roth, Adv. Elect. Electron Phys., 29, 79 (1970).
134. W.C. Lineberger e L.J. Puckett, Phys. Rev., 186, 116(1969)
135. L.J. Puckett e M.W. Teague, Bull. Am. Phys. Soc., 16, 214 (1971).
136. J.L. Pack e A.V. Phelps, Bull. Am. Phys. Soc., 16, 214 (1971).
137. L.J. Puckett e W.C. Lineberger, Phys. Rev. A, 1, 1635(1970)
138. W.C. Lineberger e L.J. Puckett, Phys. Rev., 187, 286(1969).
139. L.J. Puckett e M.W. Teague, J. Chem. Phys., 54, 2564(1971).
140. M. J. Henchman, em "Ion-Molecule Reactions", J.L. Franklin ed., Plenum Press, New York, vol. 1, pg.101 (1972).

141. J.H. Yang e D.C. Conway, J. Chem. Phys., 40, 1729 (1964).
142. D.K. Bohme, D.B. Dunkin, F.C. Fehsenfeld e E.E. Ferguson, Bull. Am. Phys. Soc., 14, 260 (1969).
143. D.K. Bohme, D.B. Dunkin, F.C. Fehsenfeld e E.E. Ferguson, J. Chem. Phys., 51, 863 (1969).
144. E.E. Ferguson, D.B. Dunkin, F.C. Fehsenfeld e A.L. Schmeltkopf, Bull. Am. Phys. Soc., 13, 212 (1968).
145. D.B. Dunkin, F.C. Fehsenfeld, A.L. Schmeltkopf e E.E. Ferguson, J. Chem. Phys., 54, 3817 (1971).
146. E.E. Ferguson, Can. J. Chem., 47, 1815 (1969).
147. J.L. Moruzzi e A.V. Phelps, J. Chem. Phys., 45, 4617 (1966)
148. E.E. Ferguson e F.C. Fehsenfeld, J. Geophys. Res., 73, 6215 (1968).
149. G.E. Keller e R.A. Beyer, Bull. Am. Phys. Soc., 16, 214 (1971).
150. G.E. Keller e R.A. Beyer, J. Geophys. Res., 76, 289 (1971)
151. G.E. Keller, R.A. Beyer e L.M.C.-Romano, Phys. Rev. A, 8, 1446 (1973).
152. T.L. Brown, Chem. Rev., 73, 645 (1973).
153. F.C. Fehsenfeld, M. Mosesman e E.E. Ferguson, J. Chem. Phys., 55, 2120 (1971).
154. A. Good, D.A. Durden e P. Kebarle, J. Chem. Phys., 52, 212 (1970).
155. C.J. Howard, V.M. Bierbaum, H.W. Rundle e F. Kaufman, J. Chem. Phys., 57, 3491 (1972).
156. F.C. Fehsenfeld e E.E. Ferguson, J. Geophys. Res., 74, 2217 (1969).
158. C.E. Young, D.E. Edelson e W.E. Falconer, J. Chem. Phys., 53, 4295 (1970).

159. M.A. French, L.P. Hills e P. Kebarle, Can. J. Chem., 51, 456 (1973).
160. F.C. Fehsenfeld e E.E. Ferguson, Bull. Am. Phys. Soc., 16, 213 (1971).
161. E.E. Ferguson, D.B. Dunkin e F.C. Fehsenfeld, Bull. Am. Phys. Soc., 16, 213 (1971).
162. C.J. Howard, H.W. Rundle e F. Kaufman, Bull. Am. Phys. Soc. 16, 213 (1971).
163. F.C. Fehsenfeld e E.E. Ferguson, J. Chem. Phys., 54, 439 (1971).
164. D.K. Bohme e F. C. Fehsenfeld, Can. J. Chem., 47, 2715 (1969).
165. D.K. Bohme, Can. J. Chem., 47, 1809 (1969).
166. E.E. Ferguson e F.C. Fehsenfeld, J. Geophys. Res., 74, 5743 (1969).
167. R. Clappitt e L. Gowland, Nature, 223, 815 (1969).
168. D.K. Bohme e L. B. Young, J. Am. Chem. Soc., 92, 7354 (1970).
169. H. D. Beckey, Z. Naturforsch. A, 15, 822 (1960).
170. P. Kebarle, em "Ion-Molecule Reactions", J.L. Franklin, ed. vol. 1, pg. 315, Plenum Press, New York (1972).
171. P. Kebarle, S.K. Searles, A. Zolla, J. Scarborough e M. Arshadi, Adv. Mass Sp., 4, 621 (1967).
172. P. Kebarle, em "Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry", J.L. Margrave, ed., Adv. Chem. Series, vol. 72, pg. 24, American Chemical Society, Washington (1969).
173. S.K. Searles e P. Kebarle, Can. J. Chem., 47, 2619 (1969).
174. I. Dzidic e P. Kebarle, J. Phys. Chem., 74, 1466 (1970).

175. P. Kebarle, M. Arshadi e J. Scarborough, J. Chem. Phys., 49, 817 (1968).
176. M. Arshadi, R. Yamdagni e P. Kebarle, J. Phys. Chem., 74, 1475 (1970).
177. J.D. Payzant, R. Yamdagni e P. Kebarle, Can. J. Chem., 49, 3308 (1971).
178. J.D. Payzant, A.J. Cunningham e P. Kebarle, Can. J. Chem., 50, 2230 (1972).
179. D.A. Durden, P. Kebarle e A. Good, J. Chem. Phys., 50, 805 (1969).
180. P. Kebarle e A. M. Hogg, J. Chem. Phys., 42, 798 (1965).
181. P. Kebarle, S.K. Searles, A. Zolla, M. Scarborough e M. Arshadi, J. Am. Chem. Soc., 89, 6393 (1967).
182. A. Good, D.A. Durden e P. Kebarle, J. Chem. Phys., 52, 222 (1970).
183. A.M. Hogg e P. Kebarle, J. Chem. Phys., 43, 449 (1965).
184. J.L. Magee e K. Funabashi, Rad. Res., 10, 622 (1959).
185. E.P. Grimsrud e P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 95, 7939 (1973).
186. S.K. Searles e P. Kebarle, J. Phys. Chem., 72, 742 (1968).
187. A.M. Hogg, R.M. Haynes e P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 88, 28 (1966).
188. P. Kebarle, R.M. Haynes e J.G. Collins, J. Am. Chem. Soc., 89, 5753 (1967).
189. J.D. Payzant, A.J. Cunningham e P. Kebarle, Can. J. Chem., 51, 3242 (1973).
190. P. Kebarle, M. Arshadi e J. Scarborough, J. Chem. Phys., 50, 1049 (1969).

191. M. Arshadi e P. Kebarle, J. Phys. Chem., 74, 1483 (1970).
192. R. Yamdagni e P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 94, 2940 (1972).
193. R. Yamdagni, J.D. Payzant e P. Kebarle, Can. J. Chem., 51, 2507 (1973).
194. R. Yamdagni e P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 93, 7139 (1971).
195. K.G. Spears, J. Chem. Phys., 57, 1842 (1972).
196. K.G. Spears, J. Chem. Phys., 57, 1850 (1972).
197. E. Clementi e H. Popkie, J. Chem. Phys., 57, 1077 (1972).
198. L.G. McKnight e J.M. Sawina, J. Chem. Phys., 57, 5156 (1972).
199. L.G. McKnight e J.M. Sawina, Bull. Am. Phys. Soc., 16, 214 (1971).
200. M. De Paz, J.J. Leventhal e L. Friedman, J. Chem. Phys., 51, 3748 (1969).
201. M. De Paz, A. G. Giardini e L. Friedman, J. Chem. Phys., 52, 687 (1970).
202. L.K. Blair, P.C. Isolani e J.M. Riveros, J. Am. Chem. Soc. 95, 1053 (1973).
203. "Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions", C. E. Melton, Marcel Dekker, Inc., New York, pg. 192 (1970).
204. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 628 (1948).
205. J. S. Taylor, J. Chem. Soc., 1853 (1937).
206. A. Van Es e W. Stevens, Rec. Trav. Chim., 84, 704 (1965).
207. S. Sofuku, I. Muramatsu e A. Hagitani, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2942 (1967).
208. I. Muramatsu, M. Murakami, T. Yoneda e A. Hagitani, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 244 (1965).

209. W.A. Noyes, Org. Synth., 16, 7 (1936).
210. W.A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 55, 3888 (1933).
211. K. Jager e A. Henglein, Z. Naturforsch. A, 22, 700 (1967)
212. J.C. Powers, R. Seidner e T.G. Parsons, Tet. Lett., 1713 (1965).
213. P. Gray e A. Williams, Chem. Rev., 59, 239 (1959).
214. J.A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465 (1966).
215. N.C. Baird, Can. J. Chem., 47, 2306 (1969).
216. R.T. McIver, Jr., J.A. Scott e J.M. Riveros, J. Am. Chem. Soc., 95, 2706 (1973).
217. J. Dawson e K.R. Jennings, comunicação particular (1974).
218. H. Guérin, "Traité de Manipulation et d'Analyse des Gaz", pg. 385, Masson & Cie., Paris (1952).
219. A.E. Finholt, A.C. Bond, Jr., e H.I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., 69, 1199 (1947).
220. C.E. Melton e G.A. Neece, J. Am. Chem. Soc., 93, 6757 (1971).
221. C.E. Melton, J.Chem. Phys., 57, 4218 (1972).
222. K.A.G. McNeil e J.C.J. Thynne, J. Phys. Chem., 74, 2257 (1970).
223. J.A. Stockdale, D.R. Nelson, F.J. Davis e R.N. Compton, J. Chem. Phys., 56, 3336 (1972).
224. P. Harland e J.C.J. Thynne, J. Phys. Chem., 74, 52 (1970)
225. J.C.J. Thynne e K.A.G. McNeil, J. Phys. Chem., 75, 2584 (1971).
226. R.K. Curran e R.E. Fox, J. Chem. Phys., 34, 1590 (1961).
227. J.E. Knox e B.P. Burt, J. Chem. Phys., 28, 1256 (1958).
228. G.J. Schulz, J. Chem. Phys., 34, 1778 (1961).
229. D.A. Parkes, J. Chem. Soc., Faraday I, 68, 2103 (1972).

230. J.I. Brauman e L.K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 93, 3911 (1971).
231. R. Marx e G. Mauclaire, Int. J. Mass Sp. Ion Phys., 10, 213 (1973).
232. H. Ebinghaus, K. Kraus, W.M.-Duysing e H. Neuert, Z. Naturforsch. A, 19, 732 (1964).
233. D.K. Bohme, E. Lee-Ruff e L.B. Young, J. Am. Chem. Soc., 93, 4608 (1971).
234. D.K. Bohme e F.C. Fehsenfeld, Can. J. Chem., 47, 2717 (1969).
235. G.C. Goode, R.M. O'Malley, A.J. Ferrer-Correia, R.I. Massey, K.R. Jennings, J.H. Futrell e P.M. Llewellyn, Int.J. Mass Sp. Ion Phys., 5, 393 (1970).
236. D. van Raalte e A.G. Harrison, Can. J. Chem., 41, 2054 (1963).